



LAMSE

*Journée nationale sur la chimie*

***Impact de la Chimie sur le Développement Industriel de la région du Nord***



**ICDI-2018**

**Samedi 10 février 2018**

***Faculté des Sciences et Techniques de Tanger  
Route Ziaten (ancienne route de l'aéroport)  
B.P. 416, Tanger, Maroc***

### **Introduction**

La journée nationale sur la chimie vise à approfondir les connaissances sur les méthodes chimiques innovantes et l'application de la chimie dans le domaine industriel. Cette rencontre regroupe les chercheurs universitaires nationaux et des industriels pour débattre, autour de leurs expériences et de leurs savoir-faire, le rôle de la chimie dans le monde industriel (Agroalimentaire ; Pharmaceutique ; Energie renouvelable...) en respectant le développement durable et en tenant compte des aspects environnementaux et sociaux.

### **Thèmes :**

- Valorisation des matériaux innovants et leurs applications (énergie, catalyse, .....);
- Gestion durable des ressources naturelles et des déchets ;
- Impact de la pollution de l'eau, du sol et de l'air ;
- Santé et bien-être de l'environnement

## COMMITTEES

### Local Organizing Committee

|                 |            |                         |
|-----------------|------------|-------------------------|
| Khaddor M.      | FST Tanger | Chair of the conference |
| Aaliti A.       | FST Tanger |                         |
| Alistiqsa F.    | FST Tanger |                         |
| Bouassab A.     | FST Tanger |                         |
| Chouaibi N.     | FST Tanger |                         |
| El Golbzouri M. | FST Tanger |                         |
| Ouassini A.     | FST Tanger |                         |
| Saidi M.        | FST Tanger |                         |
| Ziat K.         | FST Tanger |                         |

### National Scientific Committee

|                 |            |             |                |
|-----------------|------------|-------------|----------------|
| Aaliti A.       | FST Tanger | Halim M.    | FS Rabat       |
| Alistiqsa F.    | FST Tanger | Kacimi M.   | FS Rabat       |
| Arakrak A.      | FST Tanger | Khaddor M.  | FST Tanger     |
| Arsalan S.      | FS Rabat   | Kossir A.   | DTTO           |
| Asskali A.      | FST Tanger | Laghdach A. | FS Tétouan     |
| Bakkali M.      | FST Tanger | Laglaoui A. | FST Tanger     |
| Bellaouchou A.  | FS Rabat   | Ouassini A. | FST Tanger     |
| Bouassab A.     | FST Tanger | Saidi M.    | FST Tanger     |
| Boukir A.       | FST Fès    | Salmoun F.  | FST Tanger     |
| Boulif R.       | OCP        | Sebti S.    | FS Ben M'sik   |
| Brigui J.       | FST Tanger | Souzi A.    | FS Kénitra     |
| Bzioui S.       | FST Tanger | Talbi M.    | FS Ben M'sik   |
| Chouaibi N.     | FST Tanger | Zahouily M. | FST Mohammadia |
| El Haddadi M.   | FST Tanger | Zarrouk A.  | FS Oujda       |
| El Garrouj D.   | D RTTA     | Ziat K.     | FST Tanger     |
| El Golbzouri M. | FST Tanger | Ziyad M.    | FSRabat        |
| Guendouz F.     | FST Tanger |             |                |

## Préface

La journée nationale sur la chimie et son implication dans le domaine de l'industrie intitulée «**Impact** de la **Chimie** sur le **D**éveloppement **I**ndustriel de la région du Nord», **ICDI-2018**, est organisée à la faculté des sciences et techniques de Tanger (Maroc) le 10/02/ 2018. Elle vise, également, à développer une collaboration tout azimut entre l'université et le milieu industriel, associée à la science et à la technologie

## Table of contents

|                           |   |
|---------------------------|---|
| Introduction.....         | 2 |
| Thèmes.....               | 2 |
| Organizing Committee..... | 3 |
| Scientific Committee..... | 3 |
| Preface.....              | 3 |

## Articles

|  |    |
|--|----|
| 1- Extraction studies of stinging nettle and borage plants of the tangier region.....  | 5  |
| 2- Photocatalytic degradation of methyl orange by nanoparticles of bifeo <sub>3</sub> .....  | 12 |
| 3- Characterization of solid waste and impact on the environment.....  | 19 |
| 4- Adsorption and regenerability of pb(ii), cu(ii), cd(ii) and zn(ii) from aqueous metal solutions by cellulose chemically modified with ethylenediamine and diethylenetriamine..... | 32 |
| 5- Evaluation physico-chimique et biologique de la qualite des eaux superficielles du bassin versant d'oued smir.....  | 41 |
| 6- Utilisation du logiciel copert dans la determination des polluants atmospheriques generes par le parc automobile de la ville de tanger.....                                       | 49 |
| 7- Étude phytochimique et ethnobotanique, dosage des polyphenols totaux de l'huile essentielle et des extraits du thymus capitatus.....  | 57 |
| 8- Contribution à la caracterisation chimique du safran au maroc.....  | 63 |
| 9- Retention des pesticides dans le sol : etude du phenomene d'adsorption et de desorption de deltamethrine dans les sols du loukkos.....  | 71 |

## Extraction studies of stinging nettle and borage plants of the tangier region

S. Nadir, F. Alistiqsa, K. Ziat\*, M. Saidi

Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux, Substances Naturelles et Environnement (LAMSE), Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, Maroc

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

**Abstract:** Stinging nettle (*Urtica dioica* - Urticaceae) and borage (*Borago officinalis* - Boraginaceae) are two plants that demonstrated several therapeutic effects. The present study deals with the valorization of these two plants of the Tangier region. Preliminary studies show that the quantity and the quality of polyphenols extracted from both plants depend on operating parameters such as the used organic solvent, the extraction time and the evaporation temperature.

**Keywords:** Stinging nettle; Borage; Polyphenol.

### Introduction

The study of plant chemistry is still very topical despite its age. This is mainly due to the fact that the plant kingdom represents an important source of a huge variety of bioactive molecules, which have multiple interests in the food industry, cosmetics and pharmaceuticals [1]. Nettle is a widespread wild plant that is also grown for specific uses. This perennial herb is very common in regions with temperate climate. Its glossy, dark green, serrated leaves and stem are covered with erect glandular hairs. This plant has been used for centuries in folk medicine to cure a wide range of diseases or disorders such as arthritis, rheumatism and eczema [2]. Borage is an annual, herbaceous and hairy plant. The stems are straight, often branched, hollow and covered with stubborn fibers. Its leaves are alternate and simple. The flowers are blue and rarely appear white or pink. Borage is a medicinal plant that has different uses in the pharmaceutical, industrial and fodder fields and is used in the production of beverages and salads. This plant is known as a tall plant in the Mediterranean regions. Borage is grown all over the world but is native to Europe, North Africa and Asia [3]. In this work, stinging nettle and borage of the Tangier region were investigated in order to characterize them.

### Experimental

#### 1. Ethnobotanical study

Ethnobotanical study is a fieldwork that consists of meeting traditional practitioners to learn about their method of treating diseases. This investigation is essential because it allows us to orientate ourselves in order to target certain biological tests. The ethnobotanical investigation serves as a link between both traditional and conventional medicine [4]. For this study we have chosen three investigation areas which are mainly located in rural areas due to the familiarization of the inhabitants with plants:

- ✓ 1st area of investigation: Ahejarr Ennehal located about twenty kilometers from Tangier.
- ✓ 2nd area of investigation: Mediar located five kilometres from the 1st area of investigation.
- ✓ 3rd area of investigation: Melloussa located about 20 km from Tangier.



Figure 1. The three investigation areas.

## 2. Phytochemical screening

It is a study aimed at highlighting the different chemical classes of compounds that form in the extracts obtained from the plants studied. Indeed, these products with often complex structures are widely dispersed and very different depending on the species. They are classified according to chemical affiliation and each has its own unique characterization reaction [5].

## 3. Solvents

Solid-liquid extractions were carried out by successive exhaustion of the vegetable powder using solvents where their physical properties [6–13] and their empirical values of solvent polarity  $E_T^N$  [14] are listed according to decrease polarity in Table 1.

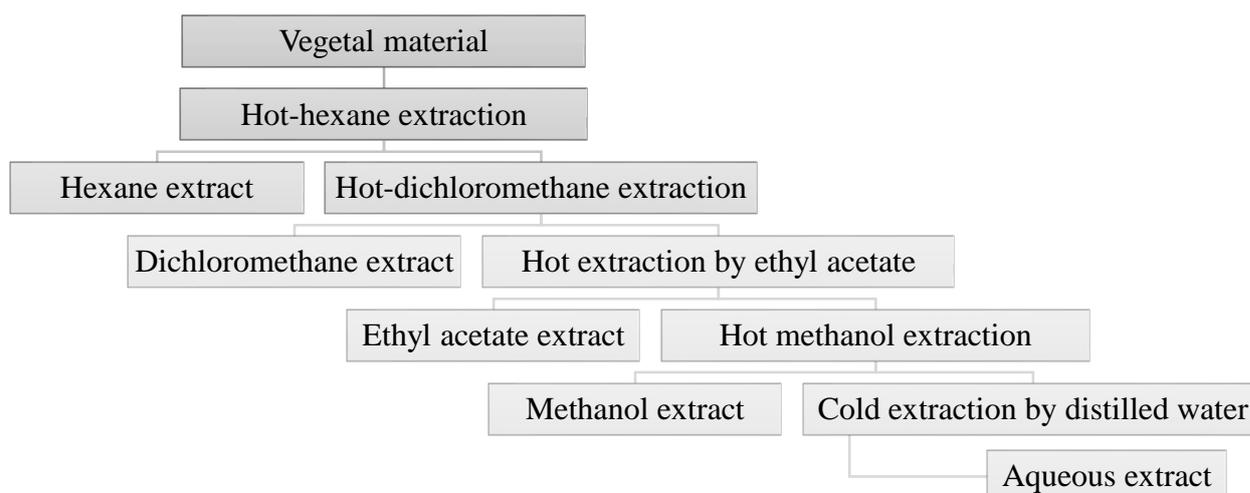
Table 1. Physical constants and  $E_T^N$  values of used organic solvents.

| Solvents        | $T_{mp}$ (°C) | $T_{bp}$ (°C) | $\epsilon_r$ | $\mu \cdot 10^{30}$<br>C m | $N_D^{20}$ | $E_T^N$ |
|-----------------|---------------|---------------|--------------|----------------------------|------------|---------|
| Water           | 0.0           | 100.0         | 78.36        | 6.2                        | 1.3330     | 1.000   |
| Methanol        | -97.7         | 64.5          | 32.66        | 5.9                        | 1.3284     | 0.762   |
| Dichloromethane | -94.9         | 39.6          | 8.93         | 3.8                        | 1.4242     | 0.309   |
| Ethyl acetate   | -83.6         | 77.2          | 6.02         | 5.9                        | 1.3724     | 0.228   |
| n-Hexane        | -95.4         | 68.7          | 1.88         | 0.0                        | 1.3749     | 0.009   |

Where  $T_{mp}$  is melting point,  $T_{bp}$ , boiling point,  $\epsilon_r$ , relative permittivity,  $\mu$ , dipole moment,  $N_D^{20}$ , index of refraction, and  $E_T^N$ , empirical solvent parameter measuring the solvent polarity.

#### 4. Extraction Protocol

The extraction protocol steps are detailed in Fig. 2. The first four solvents, we carried out hot extraction by SOXHLET extractors followed by cold extraction by distilled water.



**Figure 2.** Extraction protocol steps.

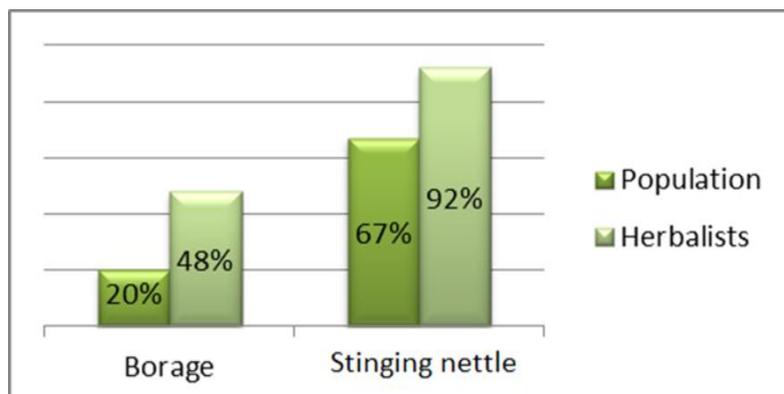
#### 5. Total phenol content

The total phenolic content was determined by using the Folin Ciocalteu assay. An aliquot (100  $\mu$ L) of extracts or standard solution of gallic acid with concentrations ranging from 0.05 g/L to 0.5 g/L was inserted into test tubes. A reagent blank using distilled water was prepared. 500  $\mu$ L of Folin-Ciocalteu phenol reagent (10 times diluted in water) was added to the mixture and shaken. After 2 minutes 2 mL of 20 %  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  solution was added to the mixture (in order to promote an alkaline medium to trigger the oxidation-reduction reaction). The volume was then made up to the mark. After incubation for 30 minutes at room temperature, the absorbance against the reagent blank was determined at 760 nm with an UV-Visible spectrophotometer. Total phenolics content was expressed as mg gallic acid equivalents (GAE) [15].

### Results and Discussion

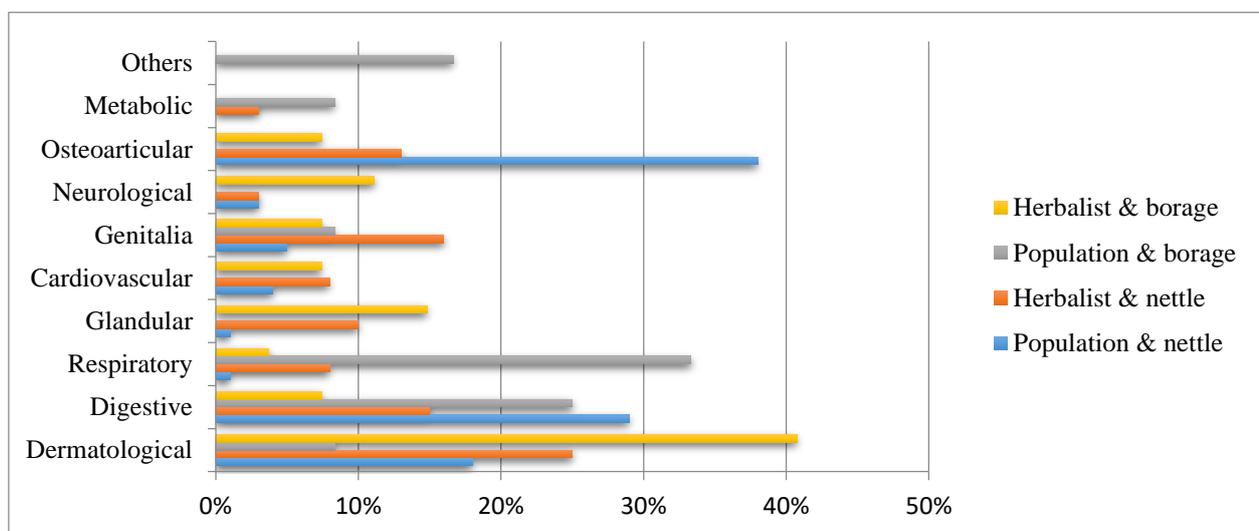
#### 1. Ethnobotanical study

Fig. 3 shows the percentage use of borage and stinging nettle by population and herbalists. From this figure, it can be observed that herbalists use both plants more than the population also borage is less known in both population and herbalists compared to nettle.



**Figure 3.** Percentage use of borage and stinging nettle by population and herbalists.

Figure 4 depicts rates of diseases treated with nettle and borage in the population and herbalists. According to this figure, nettle and borage are used against various diseases by the population and herbalists. Nettle is used mainly by the population against osteoarticular diseases (38 %), otherwise herbalists use it against various diseases; mainly dermatological diseases (28 %). Borage is generally used by the population against respiratory diseases (33 %) and for herbalists it is mainly used against dermatological diseases (41 %).



**Figure 4.** Rates of diseases treated with nettle and borage in the population and herbalists.

## 2. Phytochemical screening

The phytochemical screening results are listed in Table 2. The complete study of plant phytochemical screening revealed the presence of several secondary metabolites and the absence of others. The overall results show that dried plants better express the chemical families present.

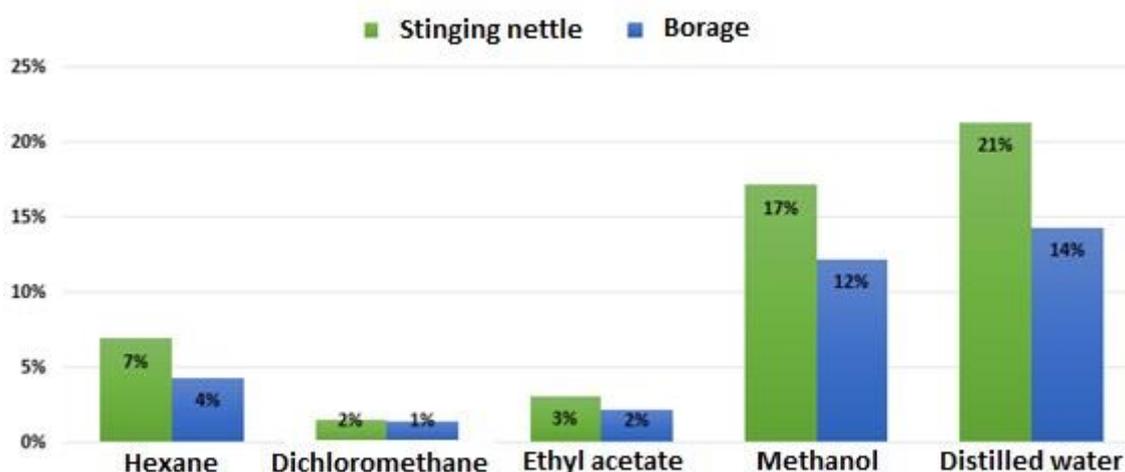
**Table 2.** Phytochemical screening results.

|                      | Stinging nettle |      | Borage |      |
|----------------------|-----------------|------|--------|------|
|                      | Fresh           | Dry  | Fresh  | Dry  |
| Alkaloids            | -               | -    | -      | -    |
| Saponosides          | -               | -    | -      | -    |
| Mucilages            | -               | ++++ | -      | ++   |
| Sterols and terpenes | ++++            | ++   | ++++   | ++++ |
| Flavonoids           | ++              | ++   | +++    | +++  |
| Anthocyanins         | -               | ++++ | -      | -    |
| Leucoanthocyanes     | ++++            | ++++ | +++    | ++++ |
| Tannins              | +               | ++++ | +      | ++++ |
| Catechistic tannins  | -               | -    | +++    | ++++ |
| Gallic tannins       | -               | -    | -      | ++   |

### 3. Extraction efficiency

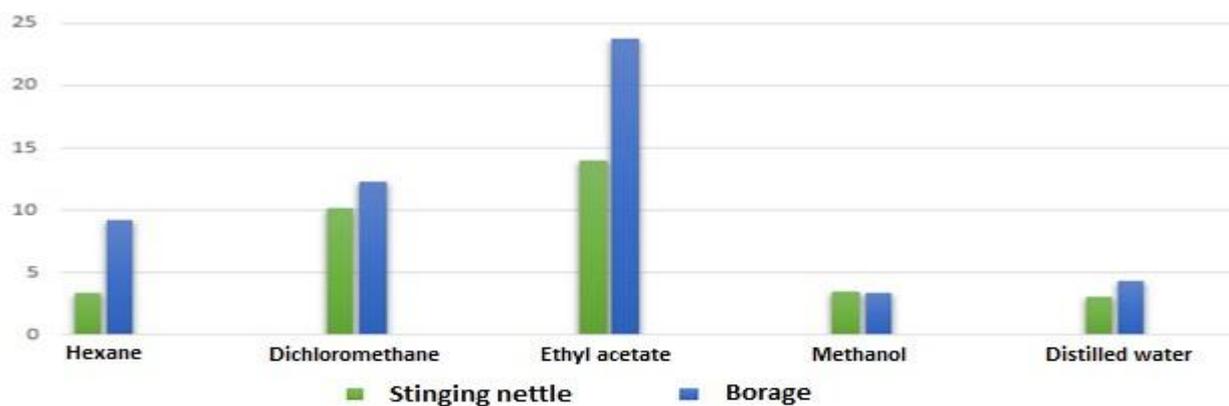
Figure 5 shows successive extraction efficiency of nettle and borage. As observed, the extraction efficiencies vary according to the plant studied and the nature and physico-chemical characteristics of the solvents used, in particular their polarity. In fact, the solubility of substances in plant matter in a given solvent depends on these properties. As a consequence, the extraction efficiencies and the composition of extracts vary from solvent to solvent and from plant to plant.

**Figure 5.** Successive extraction efficiency.



### 4. Total phenol content

The polyphenol content of different extracts expressed in mg gallic acid equivalent (GAE)/g dry matter are given in Fig. 6. The highest amount of polyphenols for both plants was obtained for ethyl acetate extract, while the small quantities were found for the extracts from methanol and distilled water. These results can be explained by the degradation of polyphenols, since the time and temperature of evaporation of the two solvents methanol and distilled water are more important than for the other solvents.



**Figure 6.** Polyphenol content of different extracts expressed in mg gallic acid equivalent (GAE)/g dry matter.

## Conclusion

The preliminary study of the two plants stinging nettle and borage in the Tangier region led to the following conclusions:

- The ethnobotanical study carried out in 3 rural areas, showed the interest of the study of the two plants which are less exploitable.
- The plants are rich in several secondary metabolites, especially in the dry state.
- Extraction of polyphenols depends on operating parameters.

## References

- [1] T. Bahorun, B. Gressier, F. Trotin, C. Brunet, T. Dine, M. Luyckx, M. Pinkas, Oxygen species scavenging activity of phenolic extracts from hawthorn fresh plant organs and pharmaceutical preparations, *Arzneimittel-forschung*, 46 (1996) 1086–1089.
- [2] C. Bourgeois, E. A. Leclerc, C. Corbin, J. Doussot, V. Serrano, J.R. Vanier, J.M. Seigneuret, D. Auguin, C. Pichon, E. Laine, C. Hano, Nettle (*Urtica dioica* L.) as a source of antioxidant and anti-aging phytochemicals for cosmetic applications, *Comptes Rendus Chimie*, 19 (2016) 1090–1100.
- [3] M. Asadi-Samani, M. Bahmani, M. Rafieian-Kopaei, The chemical composition, botanical characteristic and biological activities of *Borago officinalis*: a review, *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, 7 (2014) S22–S28.

- [4] M. Badiaga, Etude ethnobotanique, phytochimique et activités biologiques de *Nauclea latifolia* Smith, une plante médicinale africaine récoltée au Mali, Thesis, Université Blaise Pascal- Clermont- Ferrand II, 2011.
- [5] O. Houta, H. Chouaeb, M. Neffati, H. Amri, Criblage chimique préliminaire des protéines et caroténoïdes présents dans un *Crithmum maritimum* cultivé en Tunisie, *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, 14 (2012) 77–82.
- [6] R.C. Weast, M.J. Astle: CRC Handbook of data on organic compounds, Vols I and II, CRC Press, Boca Raton/FL, USA, 1985.
- [7] D.R. Lide (Ed.): Handbook of Chemistry and Physics, 89<sup>th</sup> ed., CRC Press, Boca Raton/FL, USA, 2008.
- [8] J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano: Organic solvents, physical properties and methods of purification, 4<sup>th</sup> edition, in: A. Weissberger (Ed.): Techniques of Chemistry, Vol. II, Wiley-Interscience, New York, 1986.
- [9] A. McClellan: Tables of experimental dipole moments, Vols. 1–3, Freeman, San Francisco, 1963.
- [10] A.A. Maryott, E.R. Smith: Table of dielectric constants of pure liquids, NBS Circular 514, Washington DC, 1951.
- [11] Y. Marcus, The properties of solvents, Wiley, Chichester, 1998.
- [12] Y. Marcus, S. Glikberg, Recommended methods for the purification of solvents and tests for impurities methanol and ethanol, *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985) 855–864.
- [13] K.M. Kadish, J.E. Anderson, Benzonitrile Dichloromethane 1, 1-Dichloroethane and 1,2-Dichloroethane, *Pure and Applied Chemistry*, 59 (1987) 703–714.
- [14] C. Reichard, Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators, *Chemical Reviews*, 94 (1994) 2319–2358.
- [15] B. John, C.T. Sulaiman, S. George, V.R.K. Reddy, Total phenolics and flavonoids in selected medicinal plants from Kerala, *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 6 (2014) 406–408.

## Photocatalytic degradation of methyl orange by nanoparticles of BiFeO<sub>3</sub>

Rouchdi Skiker, Khadija Ziat et Mohamed Saidi \*

Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux, Substances Naturelles et Environnement, Faculté des Sciences et Techniques de Tanger, Maroc.

\*Corresponding author: [mohamedsaidi@hotmail.com](mailto:mohamedsaidi@hotmail.com)

**Abstract:** A preparation of single phase of BiFeO<sub>3</sub>(BFO) was successfully elaborated via coprecipitation method. It was characterized by X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform infrared (FTIR) and transmission electron microscopy (TEM). The photocatalytic test of BFO indicated high photocatalytic activity for the degradation of methyl orange (MO) in water under UV irradiation. This property may be attributed to the specific surface area, the average crystallite size and crystallinity of BFO nanoparticles.

**Keywords:** Photocatalysis, Methyl Orange, BiFeO<sub>3</sub>, UV irradiation.

### Introduction

Heterogeneous photocatalysis is one of advance oxidation processes most commonly used in the degradation of pollutants [1] and purification of water [2]. Indeed, this is an appropriate technique for total decomposition [3], by mineralization of pollutants in H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> at room temperature [4].

In recent years, several studies were carried out on semiconductors for the purpose of their potential application in heterogeneous photocatalysis [5], especially for the degradation of various pollutants [6]. For example, titanium oxide is the most studied semiconductor in this domain [7]. However, practical applications of TiO<sub>2</sub> suffer from rapid recombination of charge carriers (electrons and holes) and low utilization of visible light [8].

BFO is a new photocatalyst that have attracted much attention due to its band gap with a value less than 3.0 eV [9,10]. In addition, BFO mixed oxide, as a multiferroic material, has many applications in many ferroelectric and magnetic devices [11]. The compound crystallizes in a perovskite structure with a group space of R3c [12]. BFO is a promising photocatalyst due to its great capacity to degrade pollutants under UV and visible irradiation [13].

The aim of this work is the synthesis of a pure phase of BFO by coprecipitation method, which will be used in the degradation of pollutants in water under UV irradiation. The as-prepared compound was characterized by XRD, FTIR and TEM. The test of photocatalytic activity of a model organic pollutant (MO) shows very encouraging results that may be due to the effect of structure and nano-sized particles.

## Materials and methods of synthesis

### 1. The synthesis

The BFO pure sample was prepared by the coprecipitation method by dissolving stoichiometric amounts of  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Fluka) and  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma Aldrich) in 100 ml of bi-distilled water. Drops of nitric acid were added to the solution to dissolve the bismuth nitrate solution and the ammonia is added slowly to the mixed solution to adjust the pH to values greater than 10. The precipitate was centrifuged, washed several times with bi-distilled water and then dried in an oven for 24h at a temperature of 100°C. Then, it is milled for 10 min in an agate mortar and finally, the obtained powder was calcined at 600°C for 6h.

The sample was analyzed by X-ray diffraction using a diffractometer (Panalytical, X'Pert Philips) using  $\text{CuK}\alpha$  radiation by FTIR spectroscopy on KBr tablet, using an infrared spectrometer JASCO FT/IR-450 in the range wavelengths of 400-1000  $\text{cm}^{-1}$  and by a transmission electron microscope (Tecnai) with a 120 kV accelerating voltage.

### 2. Photocatalytic degradation of MO

The photocatalytic test of BFO was evaluated by the degradation of MO solution under UV irradiation. A 100mg of a powder catalyst is added to 100 ml of MO solution with the concentration of  $C_0 = 8 \text{ mg/l}$ . The mixture was vigorously stirred. To achieve adsorption equilibrium, the suspension was placed in the dark for 60min. A small amount of solution was taken from the suspension at appropriate time intervals. A sample was then centrifuged for 10 min to separate the powder from the solution. Finally, the concentration of MO is determined by measuring the absorption at 464 nm (maximum absorption of MO) by using an UV-Visible spectrophotometer (JASCO V-630).

## Results and discussion

### 1. Caractérisation

#### 1.1. X-Ray diffraction analysis

Figure 1 illustrates the results obtained by X-ray diffraction of the calcined pure phase of BFO at 600°C. The XRD pattern shows the presence of the rhombohedral structure of BFO (JCPDS 01-072-2035 ).

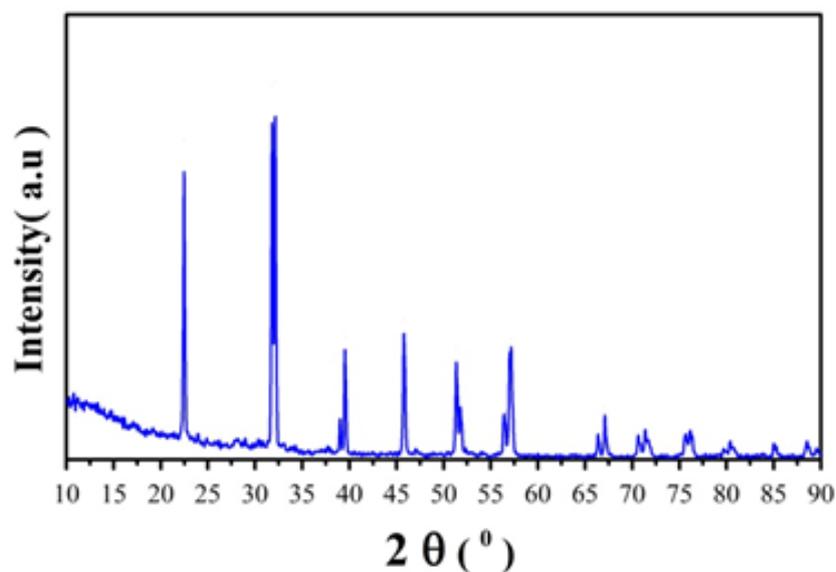


Figure 1. XRD pattern of BFO.

### 1.1. Fourier Transforminfrared

Figure 2 shows the FTIR spectrum BFO. Absorption bands appearing at  $810\text{ cm}^{-1}$  and  $555\text{ cm}^{-1}$  are assigned to Fe-O stretching and bending of octahedral  $\text{FeO}_6$  groups respectively [13]. The band obtained at  $850\text{ cm}^{-1}$  is attributed to the symmetric stretching of Bi-O bands in the  $\text{BiO}_3$  pyramidal and the band at  $450\text{ cm}^{-1}$  is attributed to the Bi-O band in  $\text{BiO}_6$  unit [14].

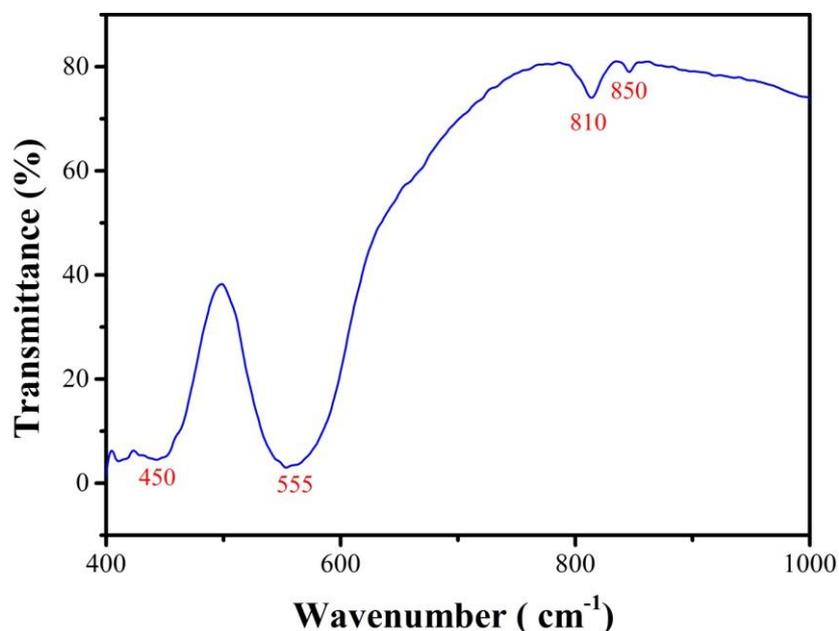
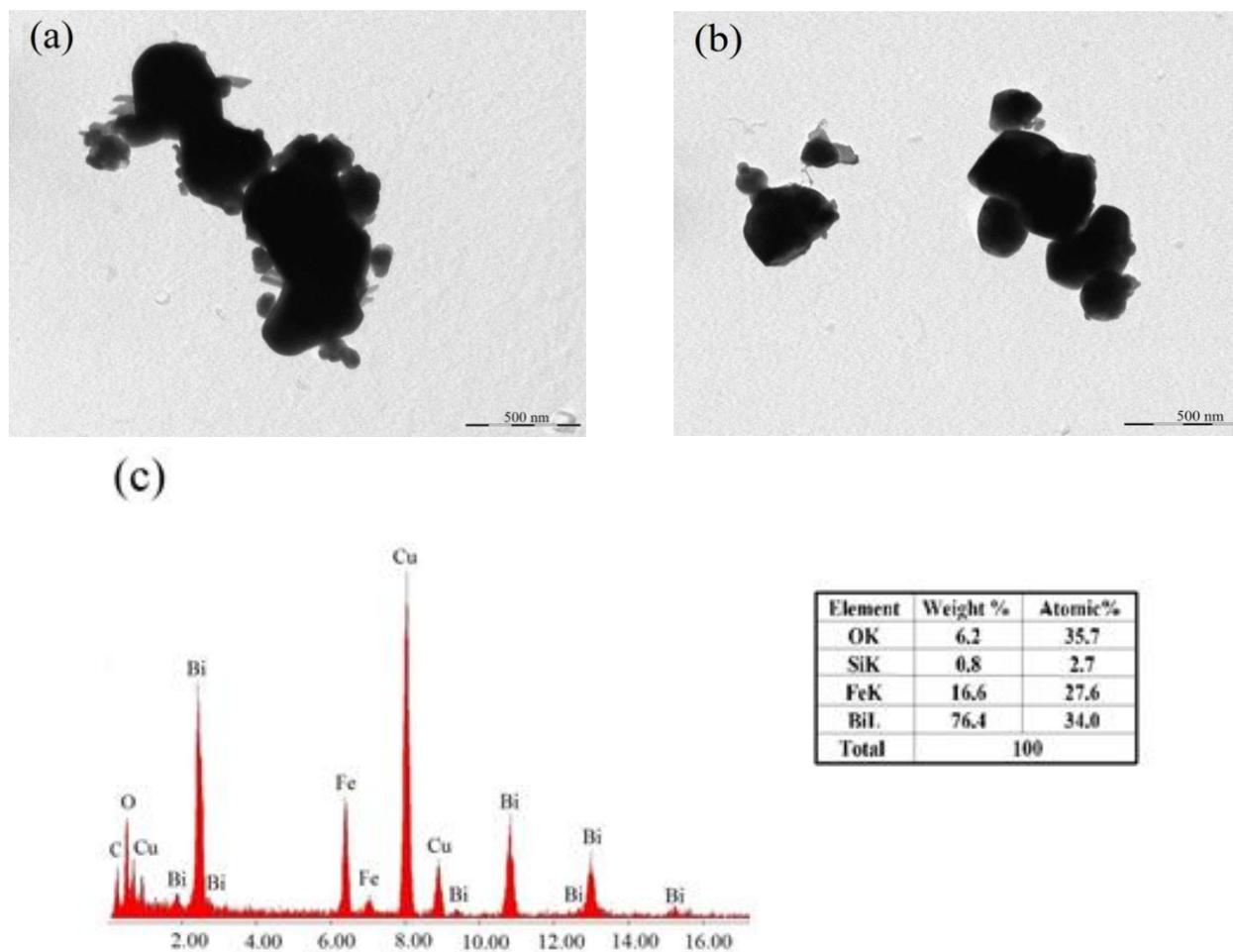


Figure 2. FTIR spectrum of BFO

### 1.2. Transmissionelectronmicroscopy

TEM images of BFO (Fig. 3-a and b) shows nanoparticles of various sizes ranging from 53 nm to 226 nm, with an average size of 140 nm.



**Figure 3.** TEM images of BFO (a,b) and EDS of BFO (c)

Figure 3-c shows the energy dispersive spectrum of a sample BFO. Atomic percentages obtained of Bi, Fe and O are in good agreement with the chemical composition of BFO.

## 2. Photodegradation

Figure 4 shows the photocatalytic degradation of MO in the presence and absence of the photocatalyst. In the absence of catalyst MO degradation does not exceed 7 % of the initial amount ( $C_0 = 8 \text{ mg / l}$ ) of the dye. In the presence of the photocatalyst, a period of 760 min is required for degradation of 95 % of the dye. The presence of BFO nanoparticles could play a key role in the photodegradation of MO.

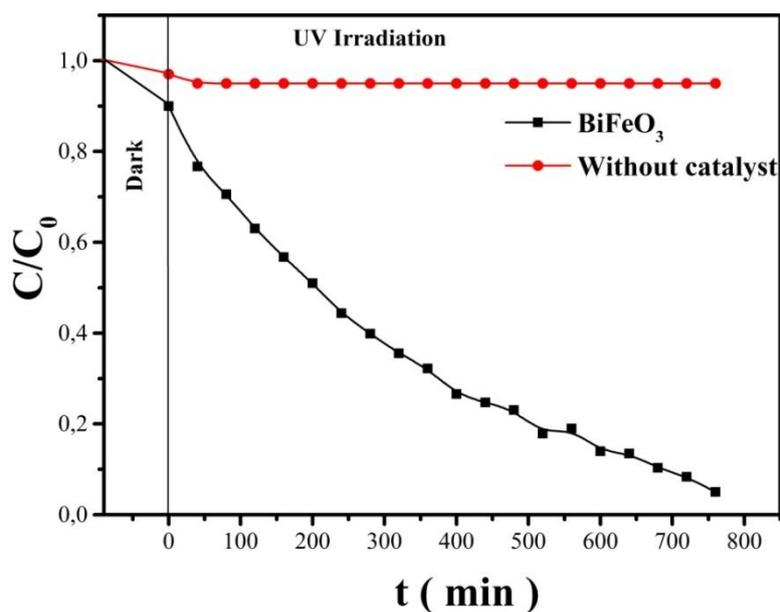


Figure 4. Photo-dégradation of MO using BFO under UV irradiation.

## 2.1. Order of photodegradation

The photocatalytic degradation can be described by the equation  $\ln(C/C_0) = kt$ ; where  $C_0$ ,  $C$  and  $k$  are respectively, the initial concentration of MO, the concentration of MO at time  $t$  and  $k$  is the first apparent kinetic constant. The photocatalytic degradation is given in Fig. 5. The curve obtained is strictly linear, indicating that the photocatalytic reaction follows a first order kinetic.

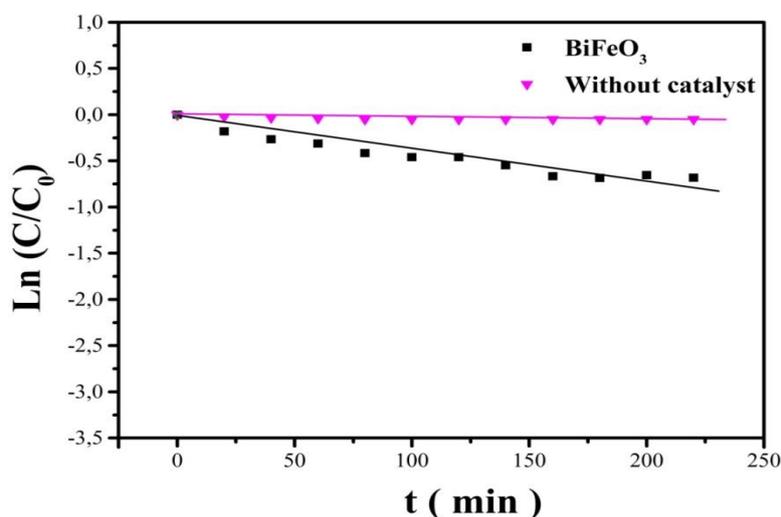


Figure 5. The Kinetics of MO degradation using BFO nanoparticles.

The value of the apparent rate constant  $k(K_{app})$  is equal to  $0,0039\text{min}^{-1}$ . This result shows that the photocatalytic degradation of the MO in the presence of the catalyst is very important.

## 2.2. Photocatalytic efficiency of BFO

Figure 6 shows the photocatalytic test of recycled BFO. We note that BFO maintains its photocatalytic efficiency even during use after the third recycling.

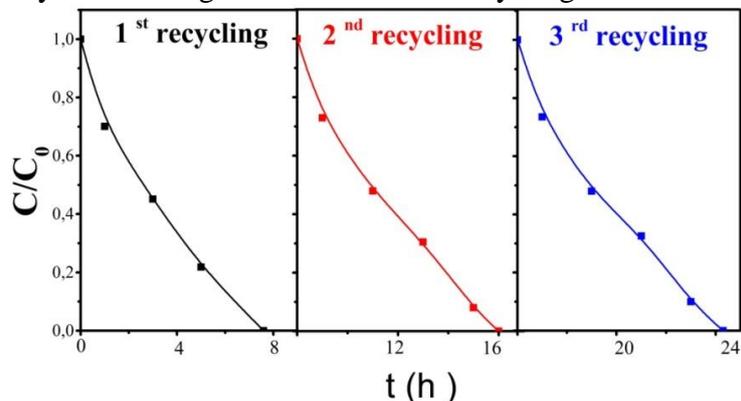


Figure 6. Efficiency of the photocatalyst.

## 3. Effect of initial pH on photo-degradation of MO

Figure 7 illustrates the effect of initial pH on the degradation of the MO in the presence of BFO. We prepared four respective solutions of pH values 3, 6, 8 and 10 by the addition of nitric acid  $\text{HNO}_3$  (1N) or NaOH (1N). The degradation rate of MO by BFO nanoparticles is maximal for a value of pH equal to 3.

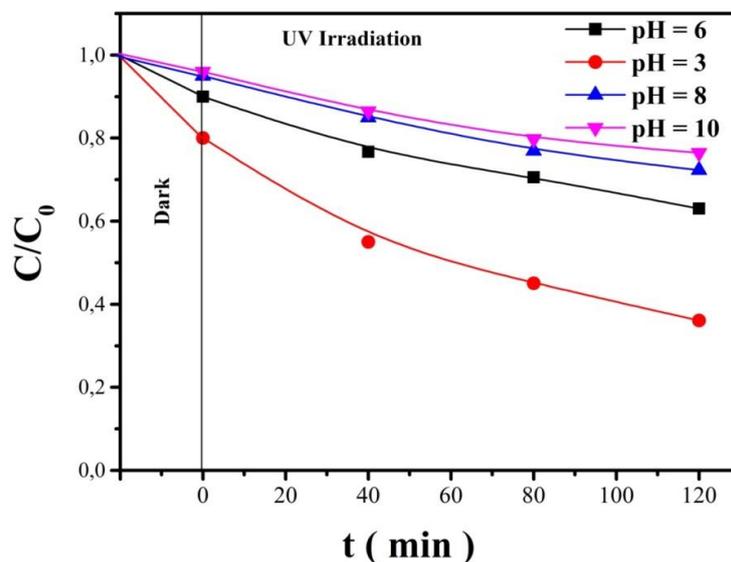


Figure 7. Effect of pH on photo-degradation of MO.

## Conclusion

1. The pure sample of BFO was successfully prepared by coprecipitation method.
2. An average size of BFO nanoparticles equal to 140 nm was obtained.
3. The acidity accelerates the degradation of the Mo in the presence of BFO.
4. BFO has a high photocatalytic efficiency which could be attributed to the nanometric size and shape of the nanoparticles.

## References

- [1] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review," *Water Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 2997–3027, 2010.
- [2] K. Nakata and A. Fujishima, "TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 13, no. 3, pp. 169–189, 2012.
- [3] T. Gao, Z. Chen, Y. Zhu, F. Niu, Q. Huang, L. Qin, X. Sun, and Y. Huang, "Synthesis of BFO nanoparticles for the visible-light induced photocatalytic property," *Mater. Res. Bull.*, vol. 59, pp. 6–12, 2014.
- [4] K. Rajeshwar, M. E. Osugi, W. Chanmanee, C. R. Chenthamarakshan, M. V. B. Zanoni, P. Kajitvichyanukul, and R. Krishnan-Ayer, "Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 9, no. 4, pp. 171–192, 2008.
- [5] J. He, R. Guo, L. Fang, W. Dong, F. Zheng, and M. Shen, "Characterization and visible light photocatalytic mechanism of size-controlled BFO nanoparticles," *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 9, pp. 3017–3024, 2013.
- [6] T. Soltani and M. H. Entezari, "Photolysis and photocatalysis of methylene blue by ferrite bismuth nanoparticles under sunlight irradiation," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 377, no. 3, pp. 197–203, 2013.
- [7] H. Park, Y. Park, W. Kim, and W. Choi, "Surface modification of TiO<sub>2</sub> photocatalyst for environmental applications," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 15, no. 1, pp. 1–20, 2013.
- [8] K. Lv, J. Li, X. Qing, W. Li, and Q. Chen, "Synthesis and photo-degradation application of WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> hollow spheres," *J. Hazard. Mater.*, vol. 189, no. 1–2, pp. 329–335, 2011.
- [9] X. Wang, W. Mao, J. Zhang, Y. Han, C. Quan, Q. Zhang, T. Yang, J. Yang, X. Li, and W. Huang, "Facile fabrication of highly efficient g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BFO nanocomposites with enhanced visible light photocatalytic activities," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 448, pp. 17–23, 2015.
- [10] X. Wang, W. Mao, Q. Zhang, Q. Wang, Y. Zhu, J. Zhang, T. Yang, J. Yang, X. Li, and W. Huang, "PVP assisted hydrothermal fabrication and morphology-controllable fabrication of BiFeO<sub>3</sub> uniform nanostructures with enhanced photocatalytic activities," *J. Alloys Compd.*, vol. 677, no. 23, pp. 288–293, 2016.
- [11] J. Wang, Y. Wei, J. Zhang, L. Ji, Y. Huang, and Z. Chen, "Synthesis of pure-phase BFO nanopowder by nitric acid-assisted gel," *Mater. Lett.*, vol. 124, pp. 242–244, 2014.
- [12] J. Huang, G. Tan, W. Yang, L. Zhang, H. Ren, and A. Xia, "Microwave hydrothermal synthesis of BFO: Impact of different surfactants on the morphology and photocatalytic properties," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 25, no. 3, pp. 84–88, 2014.
- [13] X. Wang, Y. Lin, X. Ding, and J. Jiang, "Enhanced visible-light-response photocatalytic activity of bismuth ferrite nanoparticles," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 23, pp. 6585–6588, 2011.
- [14] M. Sakar, S. Balakumar, P. Saravanan, and S. N. Jaisankar, "Annealing temperature mediated physical properties of bismuth ferrite (BFO) nanostructures synthesized by a novel wet chemical method," *Mater. Res. Bull.*, vol. 48, no. 8, pp. 2878–2885, 2013.
- [15] G. S. Lotey and N. K. Verma, "Synthesis and characterization of BFO nanowires and their applications in dye-sensitized solar cells," *Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 21, no. 1, pp. 206–211, 2014.

## Caractérisation des déchets solides et impact sur l'environnement Characterization of solid waste and impact on the environment

M. Abderrahim <sup>a\*</sup>, C. El Gabli <sup>a\*</sup>, M. Khaddor <sup>a</sup>, J. Brigui <sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de physico-chimie des matériaux, substances naturelles et Environnement, FST  
UAE Tanger 90000, Maroc

<sup>b</sup>Laboratoire de Génie chimique et valorisation des ressources, FST UAE, Tanger 90000,  
Maroc

<sup>a\*</sup>E-mail du correspondant : [mouhssinetanger@yahoo.fr](mailto:mouhssinetanger@yahoo.fr), [c.elgabli@gmail.com](mailto:c.elgabli@gmail.com)

**Abstract:** At present, although there are several studies and waste management strategies at the international echelon, but there is no consensual method for the characterization of waste. Also at the national level reducing the quantities of final waste with the development of recycling branches and made the valuation and reducing pollution linked to the storage and disposal of waste is a regulatory objective, political, economic and priority order for the preservation of the environment.

It remains clear that a single parameter is not enough to characterize and describe such heterogeneous and hazardous waste such as those in our country: with more than 60% organic matter, a high humidity and sometimes containing hospital and /or industrial waste. The different analysis methods followed in this work is devoted to the characterization of Household Garbage and assimilated. The particularity of the sampling approach was highlighted on the landfill site based on plans of town-collect and to provide the maximum information on the Household Waste of Tangier. later laboratory work was carried out. The study of the composition of the waste is an essential step for a sound management for a number of reasons, including the need to estimate the quantity of material produced, identify their generation source to facilitate the design of equipment and treatment processes, defining the physical, chemical and thermal properties of the waste and to ensure compliance with laws and regulations.

**Keywords:** waste, organic matter, moisture, discharge, materials, compaction.

**Résumé :** A l'heure actuelle, même si, a l'échelle internationale, il y a une abondance d'études et stratégies de gestion des déchets solides, mais il n'y a pas de méthode consensuelle pour la caractérisation des déchets. De même a l'échelle nationale le sujet de réduction des quantités de déchets ultimes avec le développement des filiales de recyclage et valorisation fait la une et la réduction des nuisances liées au stockage et élimination des déchets est un objectif réglementaire, politique, économique et d'ordre prioritaire pour la préservation de l'environnement, mais avec la manque d'une méthodologie nationale de caractérisation des déchets solides, comme étape initial et primordial, pour tout usage ultérieur des déchets. Avec plus de 60% en matière organique des taux d'humidité élevés et parfois contenant des déchets hospitalier et/ou industriels, il reste clair qu'un seul paramètre ne suffit pas pour caractériser et décrire des déchets aussi hétérogènes et dangereux comme ceux de notre pays. Les différentes méthodes d'analyse suivie dans le cadre de ce travail sont consacrées à la caractérisation des déchets solides, avec la mise en exergue de la particularité de l'approche d'échantillonnage sur le site de la décharge en se basant sur les plans de sectorisation de la collecte de la ville et en vue de fournir le maximum de données sur les Ordures et assimilés à

Tanger. Ainsi un travail de laboratoire a été effectué. L'étude de la composition des déchets est un pas essentiel pour une gestion rationnelle et ce pour plusieurs motifs, dont notamment le besoin d'estimer la quantité des matériaux produits, d'identifier leur source de génération, de faciliter le design des équipements des procédés de traitement, de définir les propriétés physiques, chimiques et thermiques des déchets et de veiller sur la conformité avec les lois et réglementations en vigueur.

**Mots clés :** déchets, matière organique, humidité, décharge, matériaux, compactage.

## Introduction

Généralement, les activités socio-économiques couplées à la croissance démographique et aux changements dans le mode de consommation génèrent une production de plus en plus importante de déchets solides municipaux (DSM).

Sur le plan quantitatif la production annuelle des déchets solides ménagers au Maroc est d'environ 6 millions de tonnes soit en moyenne 0.75kg/hab./jr.

Les ratios moyens de production des déchets par habitant sont différentes en zone rurale ou en zone urbaine et sont influencés par un certain nombre de paramètres, notamment :

- Le niveau de vie de la population ;
- La spécificité de la zone ;
- Les habitudes de consommation...

La caractérisation des déchets n'est pas universelle car elle dépend de l'objectif pour lequel l'opération de caractérisation est menée. Il existe plusieurs façons de caractériser un déchet. Brunner et Ernst en 1986, suggèrent une caractérisation suivant des paramètres divisés en trois groupes :

- 1) matériaux (papier, verre, métaux, etc.) ;
- 2) paramétrés physiques, chimiques ou biologiques (masse volumique, teneur en eau, biodégradabilité, etc.) ;
- 3) composition élémentaire (carbone, mercure, etc.).

Par ailleurs, la caractérisation permet une bonne connaissance du gisement des DMA d'un secteur à l'autre au niveau d'une même ville. Donc, c'est un outil d'aide à la décision pour améliorer la gestion des déchets et d'examiner l'opportunité de développer des filières de recyclage et de valorisation, elle doit permettre de faire ressortir les propriétés des déchets indispensables à l'optimisation des approches de gestion et de traitement des flux. C'est ainsi qu'une description détaillée de la démarche méthodologique d'échantillonnage et de caractérisation des Ordures et assimilés est faite selon les catégories et sous catégories, selon la taille granulométrique et selon les classes de déchets pouvant être traitées de la même manière.

D'autre part, la production des déchets à Tanger fait l'objet d'une analyse comparative afin de dégager les principales particularités par rapport aux déchets des autres PED.

**Zone d'étude /1/**

Ce travail a été réalisé au niveau de la décharge publique de Tanger.

## Matériels et méthodes d'étude

La séparation physique des déchets permet de tamiser et séparer les échantillons et d'identifier leurs différentes composantes. Le choix des tamis et des catégories a caractérisés dépendent des objectifs de l'étude. Dans le cas de figure, on a opté à une séparation selon la taille (tamisage) en utilisant des tamis de 150 mm, 75 et 25mm, suivi d'une séparation manuel pour la caractérisation des déchets suivant les principales catégories et sous-catégories (fermentescibles, papier, verre, plastique etc.) et nous nous sommes intéressés à la caractérisation des déchets arrivants à la décharge pour contraintes de temps/moyens.

### 1. Caractérisation physique des déchets solides

La connaissance quantitative et qualitative des déchets solides et leurs traitements pour la commune urbaine de Tanger sont des questions de première importance. La caractérisation des déchets nous permet justement de mieux cerner entre autre, la taille, la composition, la densité et l'humidité des déchets destinés à l'enfouissement et d'appréhender au préalable leur potentiel risque pour le milieu récepteur afin de choisir le mode de traitement optimal le plus approprié.

**Tableau 1.** Catégories et sous catégories utilisés pour la caractérisation des déchets.

| Catégories          | Sous catégories                 |
|---------------------|---------------------------------|
| Putrescibles        | Déchets alimentaires            |
|                     | Déchets verts                   |
|                     | Autres putrescibles             |
| Déchets hygiéniques | Couches, serviettes hygiéniques |
|                     | Autres déchets hygiéniques      |
| Papiers             | Papiers bureautique             |
|                     | Journaux, magazines             |
|                     | Autres papiers                  |
| Carton              | Carton plat                     |
|                     | Carton ondulé                   |
| Plastiques          | Sachets plastique               |
|                     | Autres plastiques souples       |
|                     | Bouteilles et flacons en PET    |
|                     | Bouteilles et flacons en PEHD   |
|                     | PVC                             |
|                     | Polystyrène expansé             |
| Autres plastiques   |                                 |

|                                      |   |
|--------------------------------------|---|
| Textiles                             | Textiles  |
| Autres déchets combustibles          | Bois  |
|                                      | Cuir  |
|                                      | Caoutchouc  |
|                                      | Emballages Liquides Alimentaires (ELA)                    |
|                                      | Autres déchets combustibles                               |
| Verre                                | Verre blanc   |
|                                      | Verre brun  |
|                                      | Verre vert  |
|                                      | Autres verres   |
| Métaux                               | Emballages acier  |
|                                      | Emballages aluminium                                      |
|                                      | Autres métaux ferreux                                     |
|                                      | Autres métaux non ferreux                                 |
| Autres déchets incombustibles        | Autres déchets incombustibles                             |
| Déchets électriques et électroniques | Déchets électriques et électroniques                      |
| Déchets dangereux                    | Produits chimiques  |
|                                      | Piles/accumulateurs                                       |
|                                      | Tubes fluorescents et ampoules basse consommation         |
|                                      | Déchets d'Activités de Soins à Risques Infectieux (DASRI) |
|                                      | Médicaments   |
|                                      | Autres déchets dangereux                                  |
| Fines <30 mm                         | Fines <30 mm  |

### 1.1. Granulométrie de déchets solides

Une étude de granulométrie des déchets solides menée sur la décharge publique de Tanger à montre que la moyenne statistique révèle une prédominance de la fraction des moyens (100-30mm) avec plus de 60%, suivie par la fraction des gros (>100mm) avec environ 30%. Les fines et les plus fines représentent les fractions les plus faibles ne dépassent pas 20%.

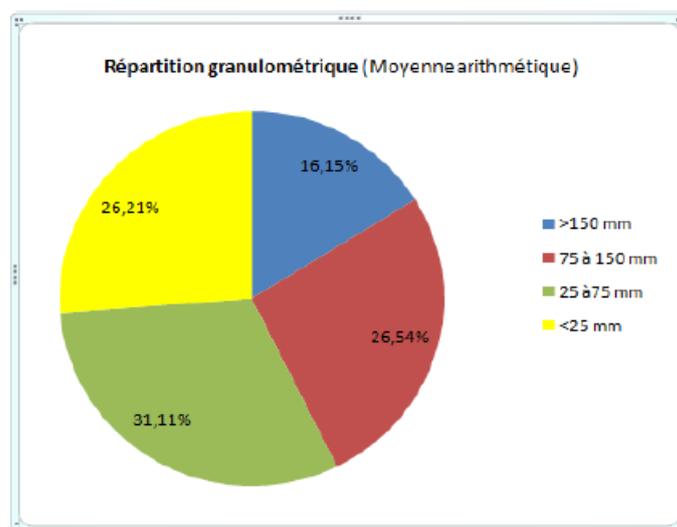


Figure 1. Répartition granulométrique des déchets de la ville de Tanger Août 2015.

Plus des 3/4 des déchets collectés ont une granulométrie inférieure à 75mm. Les éléments de dimension supérieure à 150 mm ne représentent que 16.15% des déchets collectés.

Nous présentons ici les résultats de la moyenne arithmétique de tous les échantillons traités durant cette campagne et de chaque secteur (Figure 2).

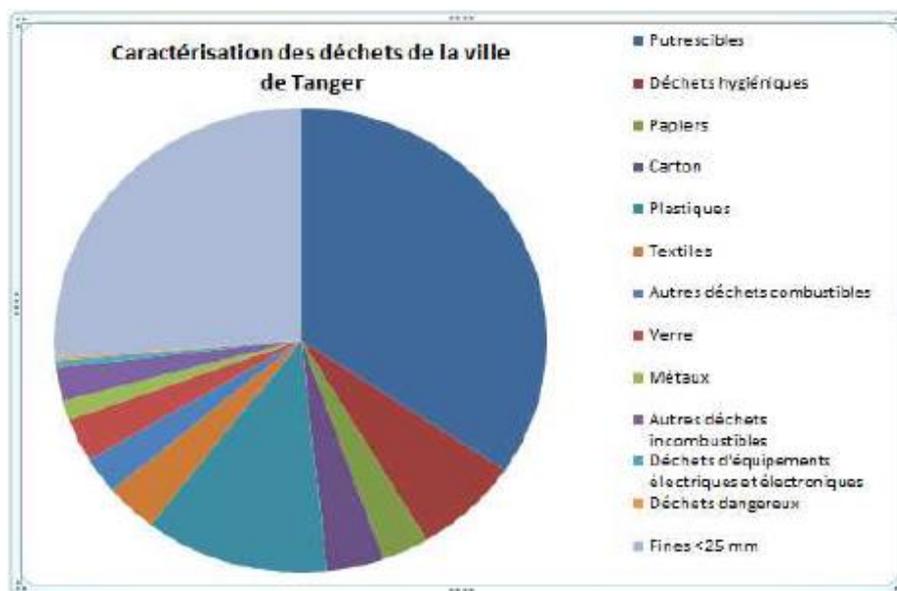


Figure 2. Répartition par catégories des déchets de la ville de Tanger Août 2015.

On observe que les catégories principales pour les 10 secteurs étudiés sont, par ordre décroissant, les putrescibles (34,45%), les fines < 25mm (26,21%), les plastiques (12,04%), et la somme des déchets d'hygiène et papier (10,12%). Cet ordre n'est pas exact pour le secteur des marchés et souk (Fig.3-Droite) ainsi que pour le secteur touristique (Fig.3-Gauche) où les déchets hygiéniques sont en très faible quantité.

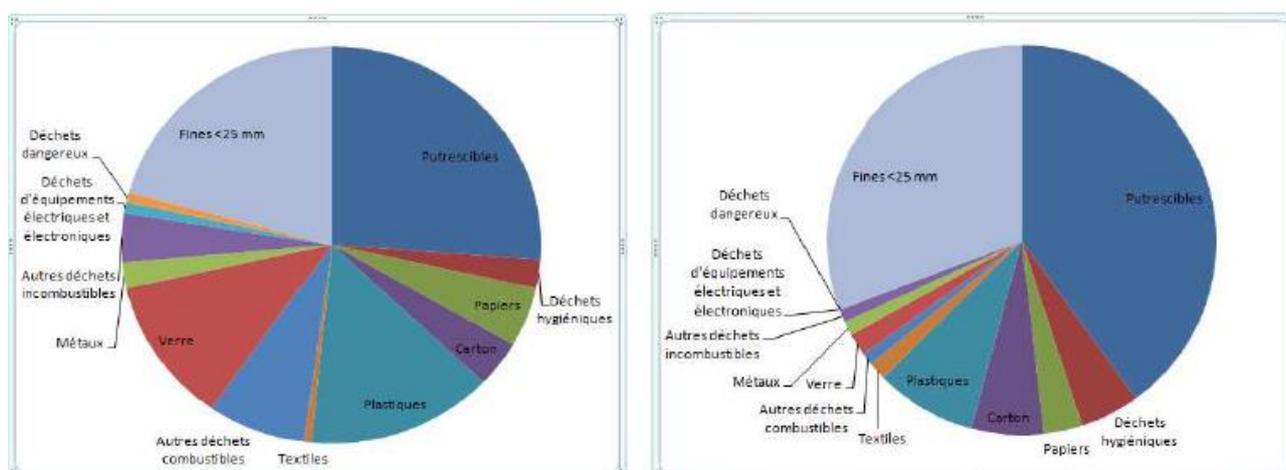
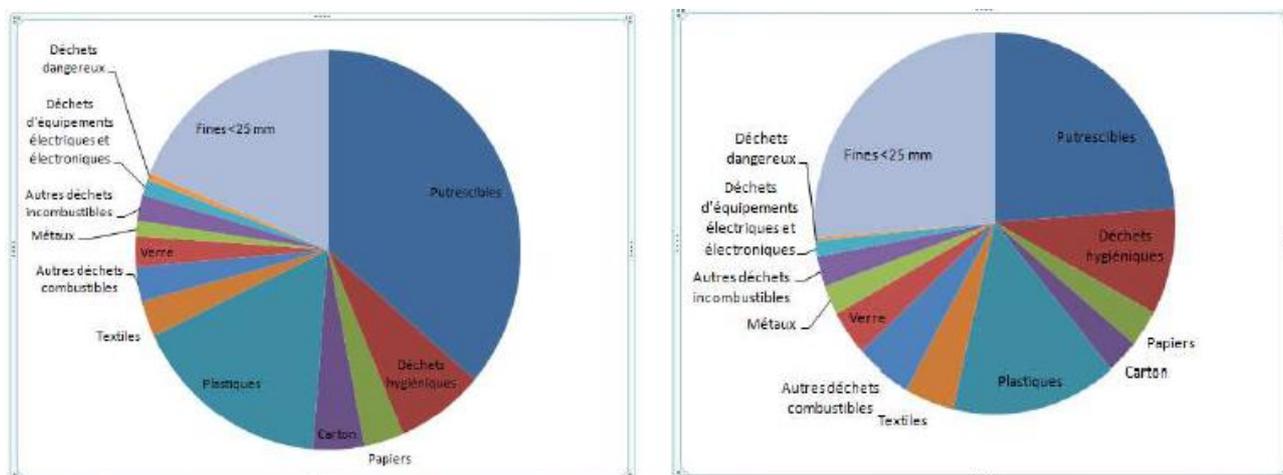


Figure 3. Caractérisation des déchets de la zone touristique (Gauche) et déchets des Marchés et Souk (Droite)

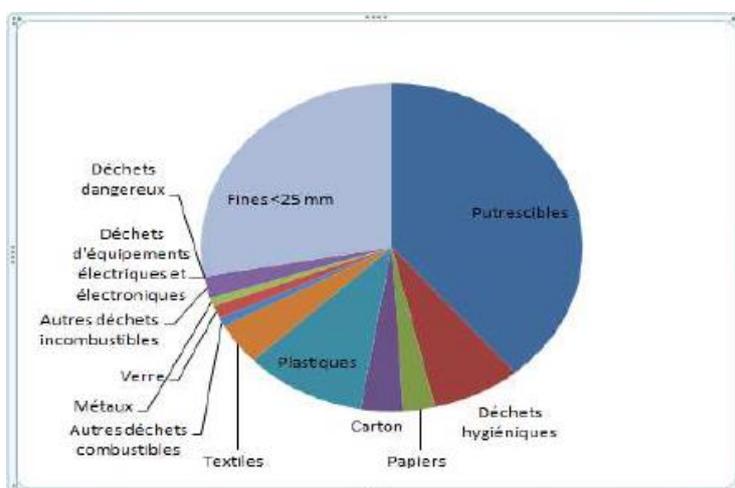
Pour le Haut Standing (Figure 4-Gauche), la part des déchets putrescibles est de 36,24%, mais le plastique résulte est plus élevée que pour les autres secteurs avec 16,67%. Concernant les fines < 25mm les résultats ne sont pas assez homogènes d'un secteur à l'autre (Fig.3-

Droite), avec une moyenne de 26,21% et un maximum de 36,20% dans un des secteurs populaires (Fig. 5). Pour les autres catégories, les pourcentages par secteurs sont inférieurs à 5%.



**Figure 4.** Caractérisation des déchets de la zone Haute Standing (Gauche) déchets de la zone Moyenne Standing (Droite)

Les putrescibles sont, pour les 10 secteurs, majoritairement composés de déchets alimentaires à plus de 90%. Les plastiques se répartissent principalement entre les sacs et les autres films, ces 2 catégories représentant entre 70% et 90% de la catégorie.



**Figure 5.** Caractérisation des déchets de la zone Populaire

## 1.2. Composition des déchets solides

Les déchets admis dans la décharge publique de Tanger sont les suivants :

- Les déchets ménagers et assimilés,
- Les déchets encombrants d'origine domestique,
- Les déchets de voirie,
- Les déchets industriels et commerciaux assimilables aux déchets ménagers,

- Les déchets verts.

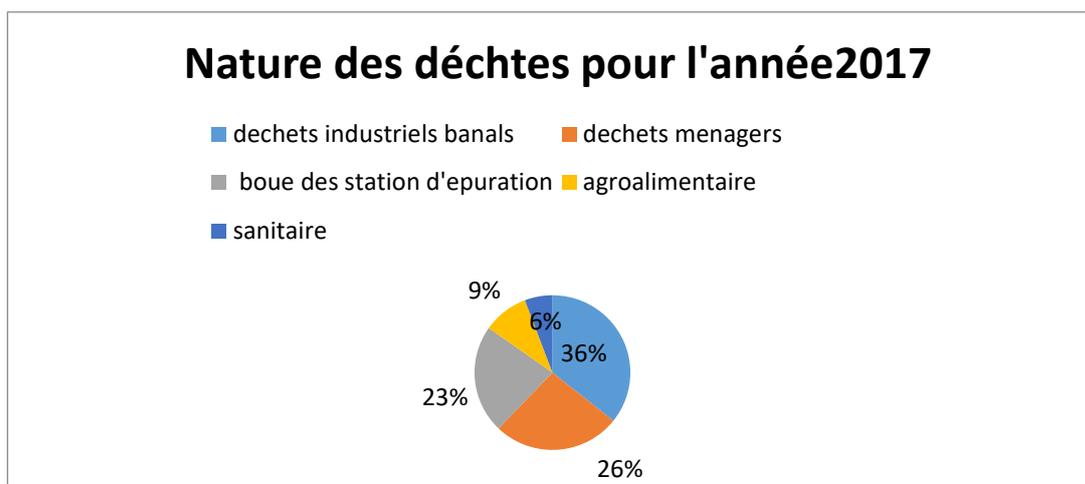
**Tableau 2.** Composition moyenne des déchets solides de Tanger /2/./3/.

| Catégories | Moyenne au Maroc (1999) /2/ | Tanger (2002) /2/ | Tanger (2014) /3/ |
|------------|-----------------------------|-------------------|-------------------|
| Papier     | 1 à 5%                      | 8.9%              | 9%                |
| Verre      | 1 à 2%                      | 1.2%              | 1%                |
| Métal      | 1 à 4%                      | 1.1%              | 1%                |
| Plastique  | 6 à 8%                      | 10.7%             | 11%               |
| Organiques | 50 à 70%                    | 65.3%             | 66%               |
| Textiles   | 16%                         | 11.2%             | 12%               |

Malgré que la région de Tanger est caractérisée par la présence de quatre zones industrielles, les fermentescibles (matières organiques) représentent la fraction la plus importante 66% sur l'ensemble de la décharge (**figure 6**). On trouve en faible quantité les métaux et les verres qui sont récupèrent à la source. La proportion des déchets comme les plastiques, les papiers et carton et les textiles sont presque égales entre 12% et 9%.



**Figure 6.** Tonnage Annuel des déchets ménagers



**Figure 7.** Natures des déchets pour l'année 2017

### 1.3. Taux d'humidité des déchets solides

Cette caractéristique est déterminée par séchage à une température donnée jusqu' un poids constant. Les températures utilisées et le temps nécessaire pour le séchage ainsi que les quantités d'échantillons à sécher varient d'un auteur à l'autre.

François en 2004 /4/ rapporte que certains protocoles proposent de faibles températures allant de la température ambiante à une température de 40 °C. Tandis que d'autres recommandent des températures plus élevées allant jusqu'a 110 °C. La majorité des protocoles déterminent l'humidité par séchage à la température de 105 °C, jusqu' un poids constant, /4/,/5/,/6/,/7/,/8/,/9/, La durée est en général de 24 heures et la masse des déchets à sécher varie de quelques grammes /11/, à plusieurs kilogrammes /10/.

Le taux d'humidité des différentes fractions granulométriques de nos échantillons, à été déterminée après séchage préalable à l'air d'échantillons puis finition en étuve de laboratoire. Entre 1 et 5 kg de chaque fraction granulométrique ont été sèches, prélèves sur un échantillon de chaque secteur.

Le taux d'humidité c'est la perte en masse par rapport à la masse initiale :

$$\% H = (P0 - P1).100/P0$$

%H : pourcentage d'humidité.

P0 : poids initial.

P1 : poids final après séchage.

Les résultats moyens obtenus et arrondis à la dizaine supérieure sont présentes sur le tableau 3.

**Tableau 3.** Teneur moyenne en eau des déchets caractérisés à Tanger en Août 2015.

| Fraction                    | %H  |
|-----------------------------|-----|
| Ordures Ménagers en mélange | 57% |
| Fines < 25 mm               | 68% |
| 25 à 75 mm                  | 62% |
| 75 – 150 mm                 | 44% |
| >150 mm                     | 25% |

Ces taux d'humidité traduisent une teneur moyenne en eau très élevée mais en cohérence avec la forte teneur en matière organique putrescible dans les déchets.

Des mesures faites sur les catégories les plus humides ont données les résultats suivants :

**Tableau 4.** Humidité moyenne par catégories des déchets caractérisés à Tanger en Août 2015

| Catégories   | Humidité moyenne %H |
|--|---------------------|
| Putrescibles                                       | 67%                 |
| Déchets hygiéniques                                | 51%                 |
| Papiers  | 37%                 |
| Carton   | 32%                 |
| Plastiques   | 35%                 |
| Textiles   | 29%                 |
| Autres déchets combustibles                        | -                   |
| Verre  | -                   |
| Métaux   | -                   |
| Autres déchets incombustibles                      | -                   |
| Déchets d'équipements électriques et électroniques | -                   |
| Déchets dangereux                                  | 25%                 |
| Fines <25 mm                                       | 68%                 |

Si on calcule l'humidité à partir de ces données moyennes par catégories, on se trouve avec une humidité moyenne des Ordures Ménagers de 43%.

#### 1.4. Matière Volatile (mv)

La perte au feu, appelée aussi matière volatile (MV), est la méthode la plus couramment employée pour évaluer la matière organique contenue dans le déchet. Cette méthode consiste à calciner un échantillon sec, la perte de masse et le résidu correspondant à la matière volatile et à la matière minérale, respectivement.

Les procédures varient selon les auteurs avec la température et la durée de calcination /8/, /12/. Citons la norme européenne NE 13039 (1999), appliquée aux sols, avec une calcination à 550°C pendant 6 heures, durée supposée suffisante pour une calcination totale de la matière organique, et la procédure normalisée de fractionnement biochimique où la matière organique est estimée par calcination pendant 6 heures à 480°C (norme AFNOR, XP U44-162). Cependant, bien que la simplicité de la méthode la rende facile et universelle, celle-ci surestime le pole biodégradable du déchet. La matière volatile comprend de la matière organique biodégradable et la matière organique synthétique (les matières plastiques) très peu biodégradable. Par ailleurs, la bioconversion de la matière organique biodégradable en substances humiques ne peut pas être prise en compte avec une telle mesure.

La teneur en matière volatile dépend de l'origine des déchets. Pour les déchets ménagers non traités, la matière volatile varie entre 37 et 42% /13/. Sur certaines fractions fines issues des prétraitements mécaniques (criblage), la matière volatile peut atteindre 72%. Soyez & Plicker (2002) /14/, rapportent une réduction de 40% de la matière volatile au bout de 10 semaines de prétraitement aérobie et qu'au-delà de 45 semaines, un abattement des deux tiers de la masse organique initiale est atteint. Les travaux de Scheelhaase & Bidlingmaier (1997) /15/, conduisent à la même conclusion avec une réduction d'environ 60% de la matière organique.

En s'alignant avec la norme AFNOR, XP U44-162 on a procédé à la calcination de nos échantillons, préalablement séché à 105 °C, à 550°C pendant 4 heures, durée supposée suffisante pour une calcination totale de la matière organique, le tableau 5 résume les résultats moyens obtenus sur quelques grammes d'échantillons après avoir été séchés, broyés et calcinés. Les analyses ont été triplées. La teneur en matière organique ou solides volatiles est obtenue par différence de pesée entre la masse du déchet sec (**M1**) et la masse du déchet calciné (**M2**) :

$$\% MO = (M1-M2).100 /M1$$

A noter que des fractions telles que verre, métaux et déchets spéciaux n'ont pas été analysées.

**Tableau 5.** Matière volatile moyenne par secteur des déchets caractérisés à Tanger en Août 2015.

| Secteur          | MV % |
|------------------|------|
| Haute Standing   | 79 % |
| Moyenne Standing | 67%  |
| Populaire        | 64%  |
| Marchés et souk  | 71%  |
| touristique      | 60%  |

### Résultat discussion et recommandation

La connaissance des caractéristiques physico-chimiques des déchets en question s'avère très importante pour la prédiction des risques potentiels. Les traitements et les solutions

possibles des rejets, ainsi que les modes de gestion, d'exploitation et de valorisation des déchets. Ce qui facilitera ultérieurement les procédures de contrôle et de réduction des émissions polluantes à l'environnement.

Et pour les taux d'humidité traduisent une teneur moyenne en eau très élevée mais en cohérence avec la forte teneur en matière organique putrescible dans les déchets.

Les résultats des analyses sur des échantillons d'ordure ménagers reconstitués ont montré que les solides volatiles varient entre 60,3 à 79,2% et représentent en moyenne 68,20 % du poids sec des déchets. Ce taux est comparable à la moyenne des ordures ménagères aux États-Unis donnée par Tchobanoglous et al... en 1993/5/ qui est de 52 % et varie de 40 à 60 % selon le déchet. Il reste, néanmoins, relativement proche à d'autres déchets dans les pays en voie de développement tels que l'île Maurice avec 85 % et la Tanzanie avec 80 % /5/, /16/ ou à certains déchets type cités par Hossain en 2002 /17/, dont les teneurs en SV représentent 78,6% de la masse sèche des déchets.

En conclusion, les faibles corrélations entre la matière volatile et les tests biologiques et biochimiques (indice d'humification AH/AF, potentiel bio-méthanogène et l'activité respiratoire) /18/, /19/, /20/, montrent que cette quantification ne reflète pas le rôle biodégradable de la matière organique. La matière volatile reste un paramètre global et peu précis.

### Conclusion

Le but de cette campagne de caractérisation est d'une part d'obtenir des résultats de composition représentatifs de la période durant laquelle elle s'est déroulée et de fournir un Protocole détaillé aux futurs chercheurs pour pouvoir reproduire de telles opérations en autonomie et combler toute lacune, d'autre part la réalisation d'une campagne de caractérisation qualitative des déchets de la ville reste un élément primordial pour pouvoir fournir un outil d'aide à la décision le plus complet et réaliste possible.

Le principal objectif de cette caractérisation est d'aider à construire une base de données fiable, maniable et à la disposition du public cible pour apporter une modeste contribution à la filière de gestion et permettre de tirer profit des expériences actuelles des décharges contrôlées au Maroc.

En Conclusion, les déchets de la ville de Tanger, vu leur contenu élevé en matière organique, le taux d'humidité assez important qui influence leur pouvoir calorifique, peuvent être valorisés via quatre voies possibles :

- Le recyclage ;
- La valorisation énergétique sous forme de Combustibles Solides de Récupération ;
- Le compostage, technique simple et évolutive avec une bonne maîtrise des coûts d'investissement et d'exploitation, permettant le traitement de l'ensemble des déchets biodégradables majoritaires sur nos déchets ;
- La Bio-méthanisation : permet la double valorisation, matière et énergétique, mais les coûts d'investissement et d'exploitation demeurent relativement importants.

Une combinaison des trois premiers modes sera idéale pour une exploitation efficace du traitement des déchets de la ville de Tanger. Mais vu, les conditions climatiques (Fort taux d'ensoleillement, Températures moyennes annuelles > 15 °C) ainsi que le besoin énorme des

sols de notre pays en matière organiques et les ambitions agricoles qui nécessitent une fertilisation important des terres agricoles, les traitements biologiques résultent avantageux.

En fin, d'une part, il est très important de tirer, une autre fois, la sonnette d'alarme, pour le risque que présentent la présence des déchets électriques et électroniques ainsi que les déchets dangereux dans les ordures ménagers, même si avec des portions moyennes relativement faibles, le danger reste très important pour tous les personnes qui fréquentent ces déchets à savoir : les éboueurs, ouvriers de collecte, personnel de la décharge, trieurs etc., lorsqu'il s'agit des déchets médicaux non stérilisés.

D'autre part il s'est avère qu'un gisement non négligeable des matières recyclables qui échappe en majeure partie à la valorisation.

### Références

- [1] Rapport final de l'étude de faisabilité relatif à l'amélioration de la gestion de la décharge publique de Tanger par ICP- Ingenieuresellschaft Prof Czurda and Partner mbH (2006).
- [2] Plan de gestion des déchets solides Ville de Tanger par EDIC Etudes Développement Ingénieur Conseil 2006.
- [3] Caractérisation des déchets solides de la décharge publique de Tanger par division de l'environnement de la commune urbaine de Tanger (2012).
- [4] Francois V. Détermination d'indicateurs d'accélération et de stabilisation de déchets ménagers enfouis. Etude de la recirculation de lixivats sur colonnes de déchets. Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2004.
- [5] Tchobanoglous G., Theisen H. et Vigil Samuel A., (1993). Integrated Solid Waste Management, Engineering Principles and Management Issues; McGraw-Hill International Editions; Civil Engineering Services; 978 pages.
- [6] Kelly E.J. (2002). Solid Waste Biodegradation Enhancements and the Evolution of Analytical Methods Used to Predict Waste stability, thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University.
- [7] Braun R. and Jaag O. (1970). Methods of Sampling and Analysis of Solid Waste. Eawag, Swiss Federal Institute for Water Supply, Sewage Purification and Water Pollution Control; Section for Solid Wastes ; CH- 8600 Dubendorf, Switzerland; 72 pages.
- [8] Pichler M., Knicker H., Kogel-Knabner I. Changes in the Chemical Structure of Municipal solid waste during composting as studied by solid-state dipolar dephasing and PSRE <sup>13</sup>C NMR and solid state <sup>15</sup>N NMR spectroscopy. Environmental Science & technology, 2000, vol. 34, n°18, pp. 4034-4038.
- [9] Aloueimine S., Matejka G., Zurbrugg C. et Sidi Mohamed M.E., (2005). Caractérisation des Ordures Ménagers a Nouakchott : Partie II : Résultats en Saison Sèche et en Saison Humide, 8 pages.
- [10] AFNOR, (1996). Déchets : Caractérisation d'un échantillon de déchets ménagers et assimilés ; Eds AFNOR ; 24 pages.
- [11] Wei Y-S ; Fan Y.B., Wang M-J et Wang J-S (2000). Composting and compost application in China, Resources, Conservation and Recycling 30 (2000) 277 – 300.
- [12] Paredes C., Bernal M. P., Cegarra J. And Roig A. Bio-degradation of olive mill wastewater sludge by its co-composting with agricultural wastes. Bioresourcetechnology, 2002, vol. 85, pp. 1 - 8.
- [13] Charonnat C., Deportes I., Feix I. And Merillot J.K. Approche de la qualité des composts de déchets en France. ADEME Editions, Paris, 2001.

- [14] Soyez K. And Plickert S. Mechanical-Biological Pre-treatment of waste – State of the art and potential of biotechnology. *Acta Biotechnologia*, 2002, vol, 22, n°3-4, pp. 271-284.
- [15] Scheelhaase T. And Bidlingmaier W. Effects of mechanical-biological pre-treatment on residual waste and landfilling. In *Proceedings Sardinia 97, Sixth International Waste Management & Landfill Symposium*. S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy. 13-17 October 1997. pp. 475-484.
- [16] Mbuligwe S.E et Kassenga G.R. (2004). Feasibility and strategies for anaerobic digestion of solid waste for energy production in Dar Es Salaam city, Tanzania, *Resources, Conservation and Recycling* 42 (2004) 183 – 203.
- [17] Hossain MD.S. (2002). Mechanics of compressibility and strength of solid waste in bioreactor landfills. Thesis, Faculty of North Carolina State university at Raleigh; Department of Civil Engineering; 199 pages.
- [18] Adani F., Tambone F., Gotti A. Biostabilization of municipal solid waste. *Waste Management*, 2004, vol. 24, pp. 775-783.
- [19] Kelly R.J., Shear B.D, Kim J, Goldsmith C.D, Hater G.R, Novak J.T. Relationships between analytical methods utilized as tools in the evaluation of landfill waste stability. *Waste Management*, 2006, vol. 26, pp. 1349 – 1356.
- [20] Smidt E. and Tintner J. Application of differential scanning calorimetry (DSC) to evaluate the quality of compost organic matter. *Thermochimica Acta*, 2007, vol. 459, pp. 87–93.

## Adsorption and Regenerability of Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Zn(II) from Aqueous Metal Solutions by Cellulose Chemically Modified with Ethylenediamine and Diethylenetriamine

C. Zannagui <sup>a</sup>, H. Amhamdi <sup>a</sup>, S. El Barkany <sup>b\*</sup>, I. Jilal <sup>b</sup>, O. Sundman <sup>c</sup>, A. Salhi <sup>d</sup>, M. Abou-Salama <sup>b</sup>, A. El Idrissi <sup>e</sup>, M. Zaghrioui <sup>f</sup>

<sup>a</sup>Laboratory of Physical Chemistry of the Natural Resources and Environment, Faculty of Science and techniques, (Med I University), 32 003 Al Hoceima-Morocco

<sup>b</sup>Multidisciplinary Faculty of Nador, Department of Chemistry, Mohamed 1<sup>st</sup> University, 60700 Nador, Morocco

<sup>c</sup> Department of chemistry, Umeå University, Sweden

<sup>d</sup>LC2AME, Faculty of Science, First Mohammed University, P.O. Box 717, 60 000 Oujda, Morocco-Mrocco

<sup>e</sup> Laboratory of applied chemistry and environmental (LCAE-URAC18), Faculty of Sciences of Oujda, Mohamed1<sup>st</sup> University, 60000 Oujda-Morocco

<sup>f</sup>Laboratoire GREMAN CNRS-UMR 7347 IUT-BLOIS, France

\*Authors for correspondence: Soufian El Barkany (E-mail: [el.barkany011@gmail.com](mailto:el.barkany011@gmail.com)); Tel:(+212) 6 68632273; Fax: (+212) 5 36 50 06 03

**Abstract:** The present work consists; firstly, to describe the preparation and characterization of new cellulose based chelating materials in homogeneous conditions. On the other hand, the study of the extraction of heavy metals by the new elaborated chelating materials was realized. The cellulose acetate (Ac) with degree of substitution of 1.16 prepared in previous paper was initially chlorinated with thionyl chloride in order to increase its reactivity. Then, chlorinated cellulose (ACl) was reacted with Ethylenediamine and DiEthylenetriamine, yielding the materials named (AN) and (AT). These materials were analyzed and characterized by spectral techniques (<sup>13</sup>C CP/MAS NMR, FTIR, etc.), the surface morphology was analyzed using SEM, the thermal stability and crystallinity changes were discussed basing in TGA and X-ray diffraction techniques, respectively. The results have proved that the incorporation of the amine entities onto the cellulosic skeleton has been occurred, successfully. The maximum adsorption capacity of AN and AT to Cu (II) (108.54 and 89.15 mg.g<sup>-1</sup>) was explained by its small size in comparison with other metal ions studied in this paper. However, the selectivity adsorption study of AN and AT showed a high affinity to Cu (II). In addition, the results indicated that the adsorption process followed the Langmuir isotherm model, and the thermodynamic parameters ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$ ) revealed that the adsorption process was exothermic and spontaneous in nature, where the adsorption kinetic was characterized by a pseudo-second kinetic order.

**Keywords:** Cellulose derivatives, Ethylenediamine, Diethylenetriamine, Heavy metals, Langmuir isotherm, Kinetic, thermodynamic.

### Introduction

The presence of toxic metals in the environment has attracted considerable attention, due to the adverse effects that these species cause in living organisms. Several investigations were carried out in order to minimize the disposal of such hazardous wastes [1]. To achieve this

goal, various materials are used, mainly in the processes of ions adsorption from solution and there is a myriad of media, among which biomaterials stand out because they have a multitude of advantages, such as low cost, high availability and biodegradability. However, the organic materials having polymer characteristics such as cellulose, polyester, polyamine, urethane, dextran, chitosan and agarose have been widely used as supports to graft the chelating entities. In addition, the inorganic materials such as silica, zeolites, glass, clay, silicate, hydroxyapatite, inorganic oxides have been used to elaborate new adsorbent hybrid materials [2-4]. Cellulose is the most abundant biopolymer on earth, being obtained primarily from plant sources, renewable, biodegradable, biocompatible, and chemically modifiable to yield various useful products [5, 6]. One of the main objectives of the modification is to increase the adsorption capacity of heavy metals in aqueous media [7]. Moreover, chemical modification can be used to varying some other cellulose properties, such as hydrophobic or hydrophilic character [8].

This study aimed to synthesize new cellulose derivatives by incorporating Ethylenediamine and Diethylenetriamine into the polysaccharide chain of cellulose. The proposed structures ACI, AN and AT were confirmed using Solid-state  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy, FT-IR and element analysis. Celluloses derivatives capacity for adsorbing divalent cations from aqueous solution was studied using batch wise studies. The adsorption mechanism model was studied according to the Langmuir and Freundlich. The kinetic and the thermodynamic adsorption behaviors were evaluated through thermodynamic parameters for Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Zn(II). In addition, there regenerability properties including chemical regeneration for saturated materials were also evaluated.

## Materials and methods

### Homogenous synthesis of modified cellulose acetate

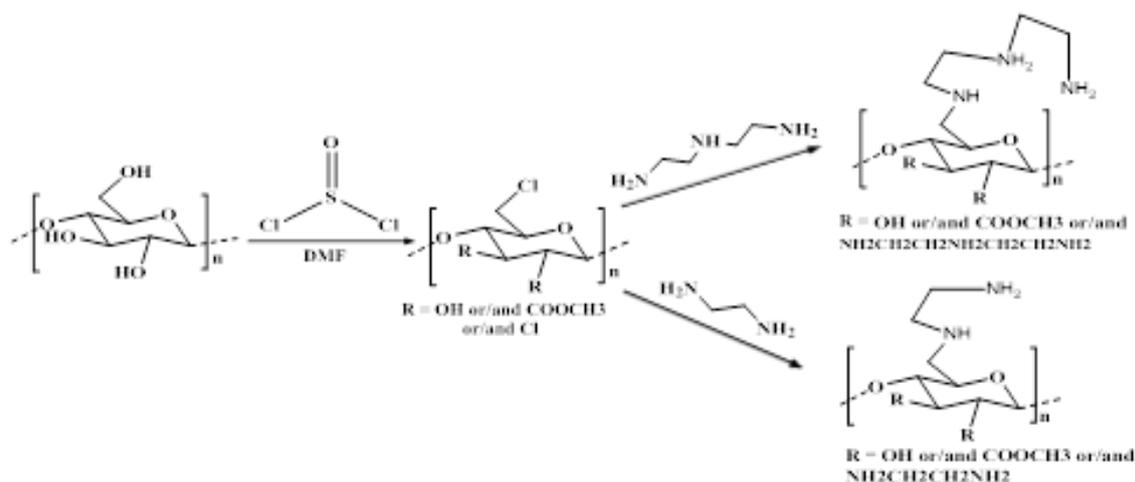
2 g of cellulose acetate (DS 1) dissolved in 20 mL of *N,N*, dimethylformamide (DMF), followed by drop-wise addition of thionyl chloride (1.1 mol/free OH) at room temperature. After the addition was complete, the reaction was kipped under magnetic stirring for 1h at 60 °C. The cellulose acetate chloride (ACI) was precipitated in distilled water and treated by dilute ammonium hydroxide solution, washed with distilled water until obtaining neutral pH, Ethanol 95 % and acetone, dried in an oven for 6 h at 70 °C. Then, 2g of ACI were dissolved in 20 ml of DMF at 60 °C under stirring, and drop-wise added to the Diethylenetriamine and Ethylenediamine (3mol/1Cl). The mixtures were maintained under stirring at 60 °C for 2h. Obtained materials (AN and AT) were washed with deionized water, ethanol 95%, acetone, and then dried in an oven for 6 h at 70 °C.

## Results and discussion

### 1. Synthesis and characterization of AN and AT

The synthesis strategy was carried out to overcome the problem of the non-solubility of cellulose in conventional solvents, and the preparation of cellulose acetate with controlled DS as a soluble derivative was realized in order to proceed to its homogenous functionalization. The synthesis route used to obtain the new materials AN and AT is shown in Fig. 1. It's known that the heterogeneous chlorination of cellulose causes the burning and the dramatically degradation of polymer chains. Therefore, the chlorination of cellulose acetate in DMF under homogeneous conditions is necessary. The DMF is used as solvent and to trap the

liberated HCl. Then, the lone pair on the nitrogen of ethylenediamine or diethylenetriamine attacks easily the chlorinated cellulose acetate to obtain AN and AT.



**Figure 1.** The synthesis route of AN and AT cellulose materials

The grafted entities rate anchored were measured by the elemental analysis of carbon and nitrogen, which are presented in table1. The results indicate that the chlorine was well substituted by the Ethylenediamine and Diethylenetriamine and degrees of substitution (DS) of grafted groups are investigated (table1).

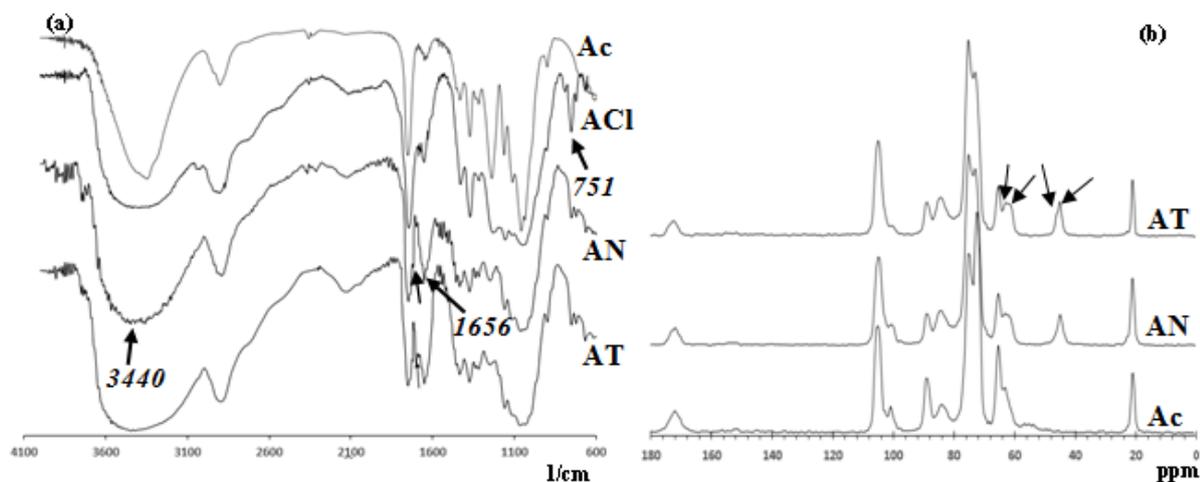
**Table 1.** The DSs values of AN and AT.

| Samples | %C    | %N    | DS   |
|---------|-------|-------|------|
| ACI     | 34,76 | ---   | ---  |
| AN      | 49.06 | 13.30 | 1.25 |
| AT      | 49.79 | 15.88 | 1.13 |

The infrared spectra of the cellulose acetate, chlorinated cellulose, modified cellulose (AN, AT) are shown in Figure 2a. The chlorinated cellulose (ACI) showed the appearance of new intense band at  $751\text{ cm}^{-1}$ , which correspond to the stretching vibration of the C–Cl bond [7, 9], and the decrease in the intensities of the bands  $1100$  to  $1500\text{ cm}^{-1}$  and the decreasing size of the originally characteristic absorption bands of the hydroxyl groups (OH) observed in the cellulose acetate in the region between  $3300$  and  $3500\text{ cm}^{-1}$  were due to the substitution of -OH hydroxyl group by Cl chlorine, thus, confirming the effectiveness of chlorination. In the spectrum of AN and AT, the intensity of the peaks at  $751\text{ cm}^{-1}$  disappears, indicating the substitution of Cl. The functionalization was confirmed by the apparition of a large band at  $1656\text{ cm}^{-1}$  due to N-H stretching but also, the increase of band at around  $3440\text{ cm}^{-1}$  attributed to NH and OH stretching vibration.

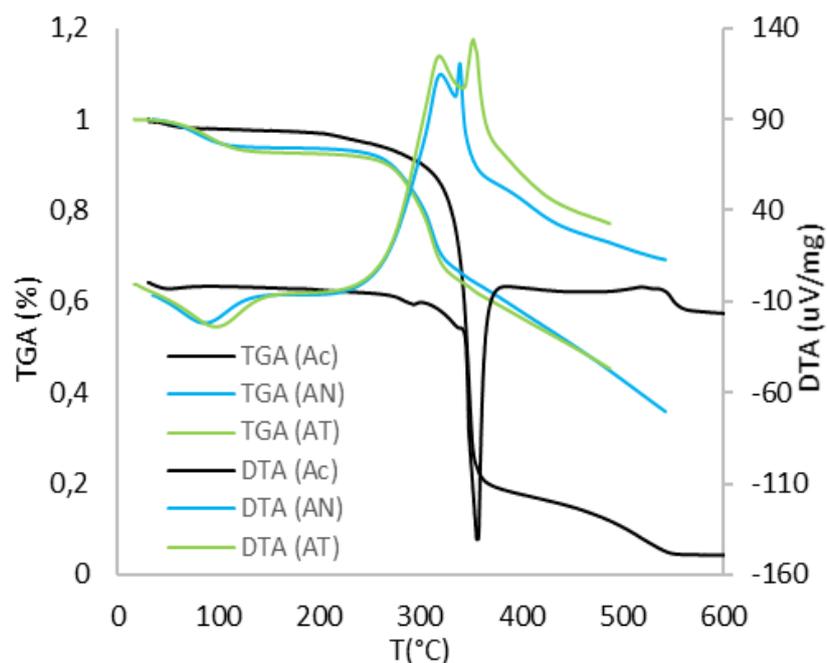
Figure.2b show the solid-state CP/MAS NMR spectra of cellulose acetate, AN and AT. The typical signals of carbon resonances of cellulose acetate are registered at C1:  $105.1\text{ ppm}$ , C4:  $89.1\text{ ppm}$ , C4:  $84.1\text{ ppm}$ , cluster C2-C3-C5:  $80\text{--}69\text{ ppm}$ , C6:  $65.3\text{ ppm}$ , C6:  $62.7\text{ ppm}$  and the two signals characteristic of cellulose acetate centered at  $21\text{ ppm}$  and  $171\text{--}173\text{ ppm}$ , which were attributed to the carbons involved in  $\text{CH}_3$  and  $\text{C}=\text{O}$  of the acetate groups, respectively. The solid-state CP/MAS NMR spectra of AN and AT shown, adding to the characteristic cellulose acetate bands, two new signals appear about  $61,5\text{ ppm}$  and in region from  $43.5$  to  $48\text{ ppm}$  in. For AN, the first signal is attributed to C6, the second is attributed to C7 and C8. In

In addition to the signals of C6, C7 and C8, the appearance of the signal attributed to C9 in the region of 43.5 to 48 ppm and the signal about 44 ppm assigned to C10 were the strong indication of the grafting of nitrogen compounds successfully.



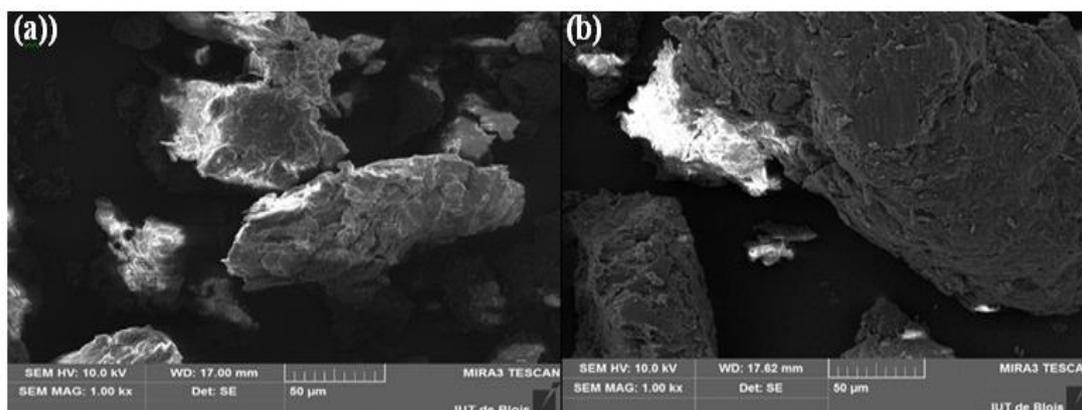
**Figure 2.** (a) FTIR spectra of Ac, ACl, AN and AT, (b)  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR spectra of Ac, AN and AT

The thermal behaviors of unmodified cellulose acetate and modified Ac (ACI, AN and AT) were also studied by TGA and DTA in  $\text{N}_2$  atmosphere. Figure 3 collects the TGA and DTA thermogrammes of unmodified cellulose acetate, AN and AT. However, cellulose acetate and modified cellulose acetate (AN and AT) occurs a first decomposition from the room temperature to  $130\text{ }^\circ\text{C}$  in which displayed a minor weight loss due to the physisorbed water, indeed the amino-modified cellulose acetate present more important loss of water physisorbed comparing with cellulose acetate, which, probably explained by its high-water retention. The second decomposition event represent the most important degradation, it was considered on the one hand, to star at  $280\text{ }^\circ\text{C}$  until  $370\text{ }^\circ\text{C}$  for the cellulose acetate, which is attributed to the thermal cleavage of the glucosidic units and scission of the C–O bonds which is characterized by an endothermic peak around  $358\text{ }^\circ\text{C}$  in the DTA Ac curve. On the other hand, the AN and AT samples exhibits a lower onset temperature for decomposition  $260\text{ }^\circ\text{C}$ , but give a slow weight loss. At 52% weight loss, the decomposition temperature occurs at  $434\text{ }^\circ\text{C}$  and  $438\text{ }^\circ\text{C}$  for AN and AT, comparing to cellulose acetate, which happened at  $344\text{ }^\circ\text{C}$ . This result implied that the thermal stability of modified cellulose products is higher than that of the cellulose acetate, which can be explained by the formation of the hydrogen bonds between the grafted entities.



**Figure 3.** TGA and DTA thermogrammes of Ac, AN and AT

The SEM images of AN and AT materials were shown in Figure 4. The ESM images demonstrate the disappearance of fibrous structure of cellulose where a strong indication of their modification. Whereas the appearance of leaf aggregates indicates the strong cohesion between the polymer chains occurred by the hydrogen bonds. The diameters of the aggregates of the fibers are in the order of 120  $\mu\text{m}$  and 160  $\mu\text{m}$  (figure 4).



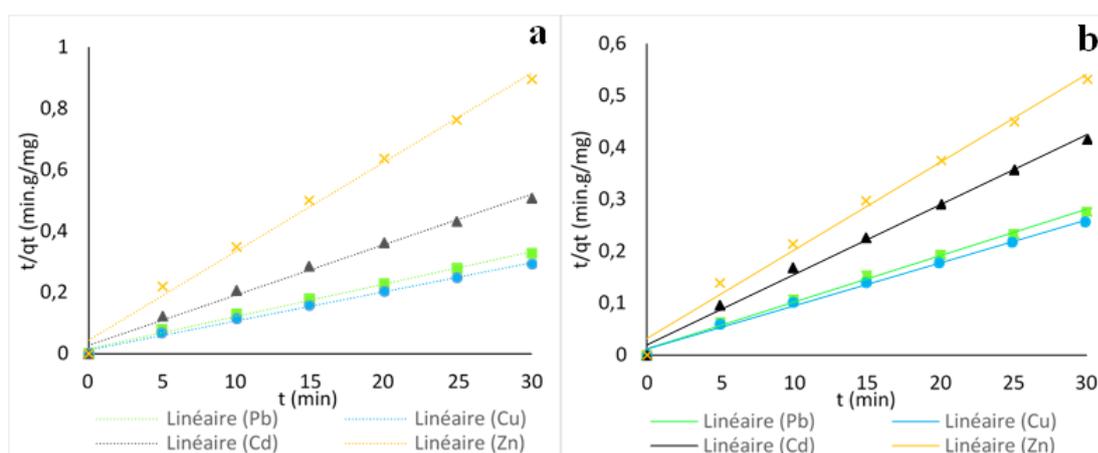
**Figure 4.** SEM images of AN (a) and AT (b)

## 2. Adsorption capacity of AN and AT for metal ions

The adsorption of heavy metal ions can be related to the type and ionic state of the amino functional groups grafted [10]. The adsorption capacities of Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Zn(II) ions onto both adsorbents increased significantly with increasing pH from 1 to 7. When the pH values were lower (pH < 4), the concentration of protons competing with metal ions for the active sites was higher. The adsorbent surface was positively charged and metal ions with positive charge had difficulties to approach the functional groups due to electrostatic repulsion, with increasing pH (pH > 3), the concentration of protons decreased and the

adsorbent surface charge became negative when electrostatic attraction increased between the metal ions and the adsorbent [11]. As a result, the optimum pH which gives higher heavy metals removal by AN and AT is between 5.5 to <6.5.

Contact time is an important factor in evaluating the adsorption capacity, which helps to determine the rate of maximum removal of metal ions and provides valuable information about the reaction pathways and mechanisms[10]. The results shown that the adsorption process of the two adsorbents was rapid for all metal ions. This was attributed to the high concentration gradient in the beginning which exhibited a high driving force for the migration of all metal ions to the surface of AN and AT. The adsorption equilibrium onto the two adsorbents was reached after 20 to 30 min for Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Zn(II) ions. A time of 30 min was chosen for all studies of AN and AT with the metal ions. Two common semi-empirical kinetic models are used, which are based on adsorption equilibrium capacity: the pseudo-first-order proposed by Lagergren and pseudo-second-order equations proposed by Ho and McKay. The result of linear arrangements of the two kinetic models for AN and AT, allows checking the validity of these models and to obtain the model parameters when the corresponding linear plot is adequate. It was clear that pseudo-first-order model is not suitable to describe the kinetic profile because of the apparent lack of linear behavior and present the correlation coefficients ( $R^2$ ) are about 0.98 and 0.97 for AN and AT, respectively. The second-order model (Fig.5a and b) appears to be better-fitting model than the first-order equation because it has the higher correlation coefficient in the case of both adsorbent material, with values are about 0.997, 0.996, 0.997 and 0.995 for Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Zn (II), respectively, in case of AT and equal to 0.996, 0.998, 0.997 and 0.996 for Pb(II), Cu(II), Cd(II) and Zn(II), respectively, in case of AN. In addition, the comparison made between the experimental adsorption capacity ( $q_{exp}$ ) values and the calculated adsorption capacity ( $q_e$ ) values show that the calculated  $q_e$  values are comparable to the experimental  $q_{exp}$  values for the pseudo-second order kinetics.



**Figure 5.** Linear plots of pseudo-second-order model of AN (a) and AT (b)

The analysis of the isotherm data is fundamentally important to characterize the interaction of adsorbate with adsorbents. The adsorption equilibrium is reached, when the concentration of adsorbate in solution is in dynamic balance with that on the liquid-adsorbent interface. The variation of initial concentrations of the metal ions at optimum pH values and equilibrium times was investigated. Samples of 10 mg of AN and AT were placed in 25 mL flasks with 10 mL of metal ion solution at predetermined concentrations from 10 to 500 ppm for all metal ions. All results show that the lowest metal initial ions concentration solutions

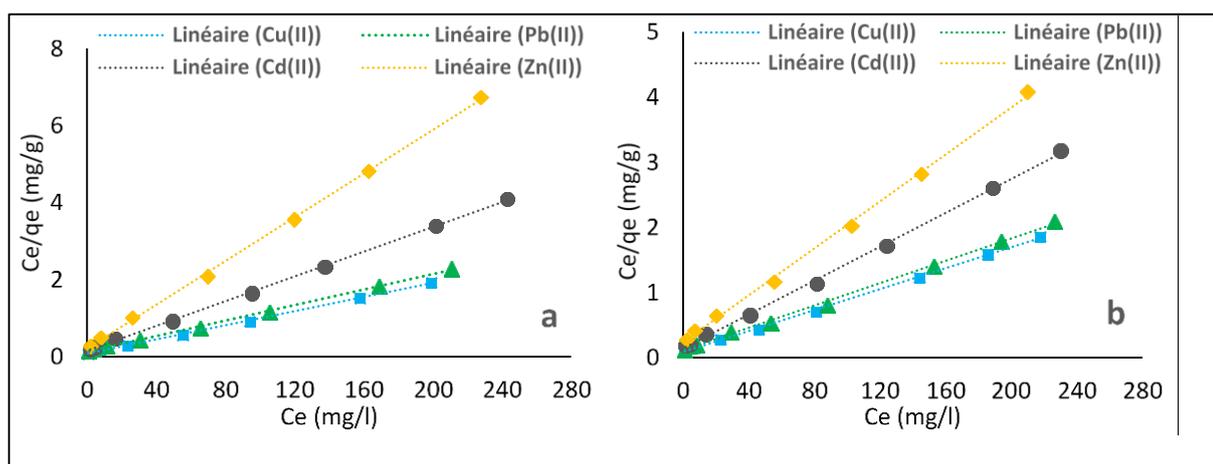
were faster and have the highest rate removal. Increasing the initial metal ions concentrations from 150 to 500 ppm, decreases the rate of adsorption until the adsorption capacity obtained the equilibrium state with maximum metal ions uptakes, indicating the saturation of the active chelates sites. Two isotherm modeling were applied; Langmuir and Freundlich. The Langmuir model that assumes a monolayer adsorption of solutes onto a surface comprised of a finite number of identical sites with homogeneous adsorption energy, (Langmuir, 1918; Sivaraj et al., 2001). The Freundlich model proposes a monolayer sorption with heterogeneous energetic distribution of active sites, and/or interactions between adsorbed species. The liner form of Langmuir and Freundlich models are given as follow (eq. 1 and eq. 2), respectively:

$$q_e = K_e C_e \text{ (eq. 1)}$$

$$\ln q_e = \ln K_e + \frac{1}{n} \ln C_e \text{ (eq. 2)}$$

Where  $q_e$  is the amount of solute adsorbed ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_e$  is the equilibrium concentration ion in the solution ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $q$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) is the maximum adsorption capacity.  $K_L$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) is the Langmuir constant related to the free adsorption energy,  $K_F$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) and  $n$  are the Freundlich constants related to the adsorption capacity and adsorption intensity, respectively.

The isotherm models parameters are computed from the slopes and intercepts of different straight lines representing the interaction of AN and AT with different metal ions (Fig. 6a and b). From the results, the high correlation coefficients of the linearized Langmuir equation indicate that the experimental data were well correlated to this model, and can explain the metal adsorption process of Pb (II), Cu (II), Cd (II) and Zn (II) onto the grafted cellulose acetate AN and AT. The values of  $\Delta G^\circ$  are negative at all studied temperatures, indicating the spontaneous nature of adsorption process of metal ions onto the modified cellulose acetates. The positive  $\Delta H^\circ$  value indicates the endothermic nature of adsorption process. Moreover, the positive  $\Delta S^\circ$  reveals the decrease in randomness at solid solution interface during the adsorption of metal ions onto the AN and AT materials.



**Figure 6.** Langmuir adsorption isotherms of (a) AN and (b) AT

The material shows a remarkable selectivity to Cu (II) with an extraction capacity about  $158.82 \text{ mg.g}^{-1}$ . In addition, the stability of the adsorbent was investigated by regeneration experiments. This procedure is necessary to evaluate the adsorption ability of material after the desorption process, and it enables recovering valuable metals from wastewater streams. In the present work, Pb (II) was desorbed from modified cellulose acetate using  $0.1 \text{ M HNO}_3$ .

The regenerability study showed that the adsorption capacity decreases by 23.78 % for the first regeneration and by 68.24 % for the second.

## Conclusion

Through a quick, efficient and inexpensive methodology, the cellulose acetate, with controlling the DS, soluble in conventional solvents was elaborated, and we managed to carry out the modification of cellulose acetate by the introduction of Ethylenediamine and Diethylenetriamine as new functional groups. The new materials (AN and AT) were analyzed and characterized by spectral techniques ( $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR, FTIR, etc.), the surface morphology was analyzed using SEM, the thermal stability and crystallinity changes were discussed basing in TGA and X-ray diffraction techniques, respectively. The results have proved that the incorporation of the amine entities onto the cellulosic skeleton has been occurred, successfully. The maximum adsorption capacity of AN and AT to Cu (II) (108.54 and 89.15  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) was explained by its small size in comparison with other metal ions studied in this paper. However, the selectivity adsorption study of AN and AT showed a high affinity to Cu (II). In addition, the results indicated that the adsorption process followed the Langmuir isotherm model, and the thermodynamic parameters ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta S^\circ$ ) revealed that the adsorption process was exothermic and spontaneous in nature, where the adsorption kinetic was characterized by a pseudo-second kinetic order. Furthermore, modified cellulose by amino-groups was observed to be promising material for heavy metals adsorption. AC-AN and Ac-AT showed good adsorption properties.

## 1. Acknowledgements

This work was supported by CNRST under grant no: PPR/2015/17. We thank greatly CNRST for its support and the anonymous reviewers for their careful review and valuable suggestions on the manuscript. *Tobias Sparrman*, Department of Chemistry Umeå University, is acknowledged for practical assistance with the recording of the MAS/CP  $^{13}\text{C}$  NMR spectra. OS personally acknowledges Bio4Energy for financial support. *Soumya Essayeh*, Department of Chemistry - Multidisciplinary Faculty (FPN), is acknowledged for practical assistance.

## References

- [1] Hokkanen, S., A. Bhatnagar, and M. Sillanpää, A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity. *Water research*, 2016. 91: p. 156-173.
- [2] Li, W., et al., Synthesis of amidoxime functionalized cellulose derivatives as a reducing agent and stabilizer for preparing gold nanoparticles. *Polymer Chemistry*, 2013. 4(8): p. 2556-2563.
- [3] Razzaz, A., et al., Chitosan nanofibers functionalized by  $\text{TiO}_2$  nanoparticles for the removal of heavy metal ions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016. 58: p. 333-343.
- [4] Fu, F. and Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of environmental management*, 2011. 92(3): p. 407-418.
- [5] Vietor, R.J., et al., A priori crystal structure prediction of native celluloses. *Biopolymers*, 2000. 54(5): p. 342-354.

- [6] Renge, V., S. Khedkar, and V. Pandey Shraddha, Removal of heavy metals from wastewater using low cost adsorbents: a review. *Siences Review Chemical Communications*, 2012. 2(4).
- [7] Silva Filho, E.C., et al., Immobilization of ethylene sulfide in aminated cellulose for removal of the divalent cations. *Carbohydrate polymers*, 2013. 92(2): p. 1203-1210.
- [8] Gurgel, L.V.A. and L.F. Gil, Adsorption of Cu (II), Cd (II), and Pb (II) from aqueous single metal solutions by succinylated mercerized cellulose modified with triethylenetetramine. *Carbohydrate Polymers*, 2009. 77(1): p. 142-149.
- [9] Chethan, P. and B. Vishalakshi, Synthesis of ethylenediamine modified chitosan and evaluation for removal of divalent metal ions. *Carbohydrate polymers*, 2013. 97(2): p. 530-536.
- [10] Ali, R.M., et al., Potential of using green adsorbent of heavy metal removal from aqueous solutions: adsorption kinetics, isotherm, thermodynamic, mechanism and economic analysis. *Ecological Engineering*, 2016. 91: p. 317-332.
- [11] Hokkanen, S., E. Repo, and M. Sillanpää, Removal of heavy metals from aqueous solutions by succinic anhydride modified mercerized nanocellulose. *Chemical engineering journal*, 2013. 223: p. 40-47.

## Evaluation Physico-chimique et Biologique de la Qualité des Eaux Superficielles du Bassin Versant d'Oued Smir

Z. Herchi <sup>a</sup>, O. Khadri <sup>b</sup>, M. Nechar <sup>a</sup>, M. El Alami El Moutaouakil <sup>b</sup>, B. Souhail <sup>a</sup>, F. EL Yousfi <sup>a</sup>, A. El Laghdach <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de l'Eau, d'Etudes et d'Analyses Environnementales, Université Abdelmalek Essaâdi, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Tétouan, Maroc.

<sup>b</sup> Laboratoire d'Ecologie, Biodiversité et Environnement, Université Abdelmalek Essaâdi, Département de Biologie, Faculté des Sciences, Tétouan, Maroc

<sup>a</sup> E-mail : [zainabherchi@gmail.com](mailto:zainabherchi@gmail.com)

**Résumé:** La qualité des eaux naturelles de surface dépend des contraintes naturelles et anthropiques, ainsi que de la gestion et l'économie de ces eaux. Ces contraintes sont à considérer pour améliorer ou, tout simplement, conserver les sources d'eau sans les dégrader. Cependant, l'activité anthropique reste la cause principale de la dégradation de la qualité de ces eaux.

Pour évaluer de près cette situation, une étude de pollution a été effectuée, au niveau de 7 stations d'échantillonnage des 3 oueds principaux du bassin versant d'Oued Smir, durant la saison hivernale et la saison printanière.

Le but de notre travail est, d'une part, évaluer l'état qualitatif de certains sites du bassin versant d'Oued Smir, et d'autre part, révéler l'emplacement des points qui peuvent présenter un risque de pollution.

Les neuf paramètres physico-chimiques relevés ont été mesurés in situ et au laboratoire, et la qualité biologique de ce bassin versant a été réalisée par le biais des macroinvertébrés benthiques, dans le but d'effet des activités anthropiques sur la qualité de l'eau.

La qualité des eaux du bassin versant d'Oued Smir apparait, à l'issue de cette étude, en général bonne, malgré les quelques perturbations reconnues sur certains tronçons et qui influencent partiellement la qualité du cours d'eau prospecté.

**Mots-clés:** bassin versant, paramètres physico-chimiques, qualité biologique, indice pondéré, IBMWP, qualité de l'eau.

### Introduction

Au Maroc, l'approche environnementale est devenue un enjeu autant écologique qu'économique surtout avec ses ressources naturelles fragiles et limitées. La situation est d'autant plus grave car le Maroc est en déficit hydrique depuis plusieurs décennies. En effet, selon le rapport mondial des Nations Unies de mise en valeur des ressources en eau, de nombreux pays dont le nôtre, sont déjà en situation de crise<sup>1</sup>.

L'écosystème aquatique est de plus en plus menacé par différentes sources de pollution qui risquent de diminuer ses potentialités économiques et d'avoir des répercussions néfastes sur la santé humaine. Plus que jamais, en cette fin de millénaire, la lutte contre la pollution des eaux est au centre des discussions et des débats à l'échelle mondiale<sup>2</sup>.

La qualité de l'eau est définie par ses composantes chimique, physique et biologique qui dépendent de nombreux facteurs endogène et exogène du milieu aquatique.

Les eaux de surface ont une qualité plus ou moins régulière selon les rejets qui s'y déversent ou encore selon le ruissellement des pluies. Les activités socio-économiques, les plus importantes sources potentielles de pollution, sont celles liées à l'agriculture, l'industrie, la pêche artisanale et le tourisme<sup>3</sup>.

Dans ce contexte et pour contribuer à combler cette carence sur l'état de la qualité des eaux dans la région du bassin versant d'Oued Smir, on a réalisé une étude entre Mars et Mai 2017, dans le but de faire un diagnostic de l'état écologique du bassin versant d'Oued Smir, d'apprécier sa qualité physico-chimique et d'évaluer sa qualité biologique.

### Zone d'étude

La Province de Mdiq-Fnideq est caractérisée par un climat typiquement méditerranéen et à l'étage bioclimatique humide. Elle est soumise aux influences méditerranéennes et océaniques<sup>4</sup>.

La plaine de Smir, située dans ladite province, occupe le Centre-Est de la chaîne du Haouz, prolongeant la dorsale calcaire au nord de la cluse de Tétouan. Elle surplombe ainsi le littoral méditerranéen tétouanais, et caractérisée par des terrasses caillouteuses du Quaternaire. Cette plaine est parcourue par l'Oued Smir et se termine par un plan d'eau libre dit Merja de Smir qui joue un rôle écologique primordial dans le contexte méditerranéen<sup>5</sup>.

Son exutoire se trouve dans les plaines alluviales des cours d'eau qui les drainent. Il est caractérisé par des aspects physiques, qui ont une grande influence sur le drainage de ce bassin par son réseau hydrographique<sup>6</sup>.

Le réseau hydrographique amont est composé des Oueds Lile, Belouazen et Elbayen, fonctionnant pleinement pendant et après les pluies abondantes de l'hiver<sup>7</sup>.

Pour la réalisation de notre étude, 7 stations d'échantillonnage ont été retenues tout au long du bassin versant d'Oued Smir (figure 1). Les points d'eau ont été choisis de manière à avoir une image de l'ensemble de ce dernier.

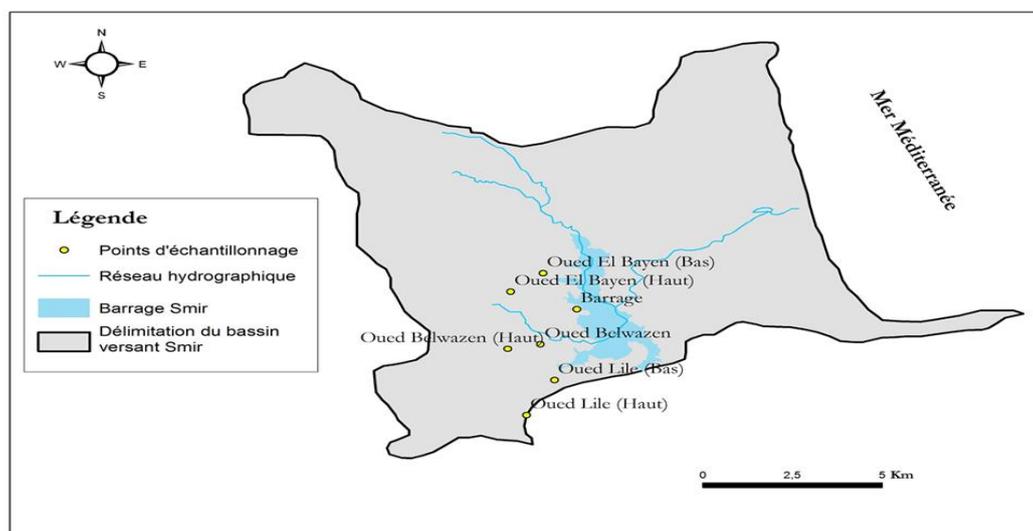


Figure 1. Stations retenues dans le bassin versant d'Oued Smir

### Matériel et méthodes

### 1. Evaluation de la qualité physico-chimique

L'évaluation de la qualité physico-chimique permet de caractériser les perturbations par leurs causes, en cherchant en particulier la présence de certaines substances chimiques dans l'eau, à un moment précis<sup>8</sup>.

Des mesures in situ de la température, du pH et de la conductivité ont été réalisées sur le terrain à l'aide d'appareils multi-paramètres afin de caractériser sommairement les conditions physicochimiques de chaque site.

Les différents paramètres physico-chimiques analysés au laboratoire ont été : les nitrates, les nitrites, les chlorures, les orthophosphates, l'ammonium et la DCO (tableau 1). Ces types de paramètres nous ont permis d'estimer la qualité des eaux étudiées.

**Tableau 1.** Méthodes d'analyse utilisées pour la détermination des paramètres étudiés.

| Paramètres                                       | Méthode d'analyse chimique   |
|--|--|
| Nitrates (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> )         | Dosage spectrophotométrique par la solution d'hydroxyde de sodium et de tartrate double de sodium et de potassium.                           |
| Nitrites (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )         | Dosage spectrophotométrique par les solutions sulfanilamide et N-(1-naftil)-ethyldiamine de 0.1%.  |
| Chlorures (Cl <sup>-</sup> )                     | Dosage en milieu neutre par une solution titrée de nitrate d'argent en présence de chromate de potassium.                                    |
| Orthophosphates (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) | Méthode colorimétrique d'acide ascorbique.   |
| Ammonium (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )         | Dosage spectrophotométrique par solution de sulfate de zinc, solution de sel Rochelle, solution d'hydroxyde de sodium et réactif de Nessler. |
| DCO  | Méthode du reflux fermé par bichromate de potassium.   |

On a utilisé le système des Indices Pondérés de la qualité globale (IPQG) élaboré par la Direction des Ressources et Planification de l'Eau (DRPE) au Maroc<sup>9</sup>.

L'indice pondéré présente l'avantage d'être précis et complet. Il est basé sur la mesure d'un certain nombre de paramètres physico-chimiques pour chacun des descripteurs utilisés. Les concentrations mesurées sont converties en sous indices à l'aide de formule mathématique pour l'indice final<sup>10</sup>. Par conséquent, l'indice de qualité global est l'indice le plus faible obtenu pour l'ensemble des altérations considérées. La formule du calcul de l'indice pondéré est la suivante<sup>9</sup> :

$$IP_{pa} = I_i + [(I_s - I_i)/(b_s - b_i)] * (b_s - p_a)$$

- |  |  |
|--|--|
| <b>IP<sub>pa</sub></b> : Indice pondéré du paramètre analysé | <b>b<sub>i</sub></b> : Borne inférieur   |
| <b>I<sub>i</sub></b> : Indice inférieur                      | <b>b<sub>s</sub></b> : Borne supérieur   |
| <b>I<sub>s</sub></b> : Indice supérieur                      | <b>p<sub>a</sub></b> : Paramètre analysé |

La grille générale de la qualité des eaux de surface fixe cinq classes de qualité. Ces classes sont déterminées par des chiffres (sans unité) variant de 0, pour une qualité très mauvaise, à 100, pour une qualité excellente (tableau 2).

### 2. Evaluation de la qualité biologique

La qualité biologique consiste à utiliser les différents compartiments biologiques, des organismes vivants (indicateurs biologiques) afin de mesurer les effets de la pollution de l'eau. Parmi ces indicateurs, les macroinvertébrés benthiques sont à la base de différents indices biotiques en raison de leur sédentarité, leur grande diversité et leur tolérance variable à la pollution et à la dégradation de l'habitat, et reflètent particulièrement bien l'état écologique du cours d'eau en réagissant très vite aux changements survenant dans leur environnement<sup>11</sup>.

**Tableau 2.** Extrait de la grille générale de la qualité physico-chimique utilisée pour la classification des eaux de surface<sup>9</sup>.

| Classe de qualité                    | Excellente | Bonne      | Moyenne     | Mauvaise        | Très mauvaise |
|--------------------------------------|------------|------------|-------------|-----------------|---------------|
| Indice pondéré                       | 100 – 80   | 80 – 60    | 60 – 40     | 40 – 20         | 20 – 0        |
| Température °C                       | 0 – 20     | 20 – 25    | 25 – 30     | 30 – 35         | 35 – 40       |
| pH                                   | 6,5 – 8,5  | –          | 8,5 – 9,2   | 3–6,5 et 9,2–10 | –             |
| DCO (mg d'O <sub>2</sub> /l)         | 1,5 – 30   | 30 – 35    | 35 – 40     | 40 – 80         | 80 – 2000     |
| NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg/l)  | 0 – 0,1    | 0,1 – 0,5  | 0,5 – 2     | 2 – 8           | 8 – 50        |
| PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg/l) | 0 – 0,2    | 0,2 – 0,5  | 0,5 – 1     | 1 – 5           | 5 – 20        |
| Conductivité 20° (µs/cm)             | 100 – 750  | 750 – 1300 | 1300 – 2700 | 2700 – 3000     | 3000 – 7000   |
| Cl <sup>-</sup> (mg/l)               | 9 – 200    | 200 – 300  | 300 – 750   | 750 – 1000      | 1000 – 6000   |
| NO <sub>3</sub> (mg/l)               | < 10       | 10 – 25    | 25 – 50     | > 50            | –             |
| NO <sub>2</sub> (mg/l)               | < 0,03     | 0,03 – 0,3 | 0,3 – 0,5   | 0,5 – 1         | >1            |

Dans cette étude, on a choisi de travailler avec l'indice IBMWP, grâce à son efficacité et du fait qu'il a été utilisé dans la péninsule Ibérique dans de nombreuses études de qualité biologique des cours d'eau méditerranéens<sup>12</sup>.

Les familles des macroinvertébrés sont classées en 10 groupes suivant un gradient de tolérance vis-à-vis de la contamination de l'eau. A chacun des groupes faunistiques correspond un score  $\leq 10$  qui est fonction de la polluo-sensibilité des taxons. Les organismes les plus polluo-tolérants ont le score le moins élevé. La valeur de l'indice est calculée à partir d'une liste de taxons regroupés suivant des tolérances équivalentes à la pollution et ceci en effectuant la somme des scores correspondant aux taxons indicateurs<sup>13,14,15</sup>.

A partir du résultat final, on détermine la qualité de l'eau qui peut être illustrée par des couleurs correspondants à des classes de qualité pour avoir une représentation cartographique de la qualité de l'eau étudiée (tableau 3).

**Tableau 3.** Qualité de l'eau en fonction de l'IBMWP.

| Etat écologique | Qualité de l'eau   | Valeur d'IBMWP | Couleur | Classe  |
|-----------------|--|----------------|---------|---|
| Très bon        | Bonne : eau non polluée ou non altérée de manière sensible | > 101          | Bleu    | I    |
| Bon             | Acceptable : évidence de certains effets de pollution      | 61 – 100       | Vert    | II   |
| Acceptable      | Douteuse : eau polluée                                     | 36 – 60        | Jaune   | III  |
| Déficient       | Critique : eau très polluée                                | 16 – 35        | Orange  | IV   |
| Mauvais         | Très critique : eau fortement polluée                      | < 15           | Rouge   | V    |

## Résultats et discussions

### 1. Evaluation de la qualité physico-chimique

Neuf paramètres physico-chimiques ont fait l'objet d'un suivi saisonnier entre les deux saisons d'hiver (Mars) et de printemps (Mai) 2017.

Les valeurs obtenues des indices pondérés des différents paramètres physico-chimiques de chaque station étudiée sont résumées dans le tableau 4.

**Tableau 4.** Les valeurs d'indice pondéré pour chaque paramètre étudié.

| Stations | Saisons   | Valeurs de l'indice pondéré |    |       |                 |                              |                              |                              |                               |     |    | Qualité    |
|----------|-----------|-----------------------------|----|-------|-----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-----|----|------------|
|          |           | T                           | pH | Cond. | Cl <sup>-</sup> | NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> | DCO | IP |            |
| S1       | Hiver     | 93                          | 88 | 87    | 70              | 80                           | 100                          | 79                           | 99                            | 86  | 70 | Bonne      |
|          | Printemps | 80                          | 88 | 82    | 100             | 80                           | 94                           | 86                           | 99                            | 35  | 35 | Mauvaise   |
| S2       | Hiver     | 94                          | 86 | 86    | 77              | 80                           | 100                          | 91                           | 99                            | 97  | 77 | Bonne      |
|          | Printemps | 78                          | 88 | 83    | 100             | 80                           | 100                          | 90                           | 99                            | 94  | 78 | Bonne      |
| S3       | Hiver     | 90                          | 86 | 89    | 53              | 80                           | 100                          | 96                           | 99                            | 82  | 53 | Moyenne    |
|          | Printemps | 81                          | 88 | 89    | 100             | 80                           | 100                          | 83                           | 99                            | 31  | 31 | Mauvaise   |
| S4       | Hiver     | 84                          | 84 | 89    | 94              | 80                           | 100                          | 96                           | 99                            | 85  | 84 | Excellente |
|          | Printemps | 79                          | 90 | 88    | 100             | 80                           | 100                          | 87                           | 99                            | 94  | 79 | Bonne      |
| S5       | Hiver     | 87                          | 82 | 85    | 93              | 80                           | 100                          | 91                           | 99                            | 80  | 80 | Excellente |
|          | Printemps | 81                          | 89 | 86    | 100             | 80                           | 100                          | 86                           | 99                            | 52  | 52 | Moyenne    |
| S6       | Hiver     | 84                          | 82 | 88    | 97              | 80                           | 100                          | 89                           | 99                            | 89  | 82 | Excellente |
|          | Printemps | 72                          | 88 | 87    | 100             | 80                           | 100                          | 84                           | 99                            | 89  | 72 | Bonne      |
| S7       | Hiver     | 62                          | 84 | 81    | 96              | 80                           | 100                          | 87                           | 99                            | 39  | 39 | Mauvaise   |
|          | Printemps | 43                          | 91 | 87    | 100             | 79                           | 99                           | 96                           | 99                            | 35  | 35 | Mauvaise   |

A partir des valeurs des indices pondérés, on peut classer les stations selon la qualité des eaux de manière suivante :

$$S6 = S4 > S2 > S5 > S1 > S3 > S7$$

  
 Qualité de l'eau allant d'excellente à mauvaise

On constate selon la position des stations d'échantillonnage de la région du bassin versant d'Oued Smir, à savoir Oued Lile, Oued Belouazen et Oued Elbayen, la qualité de l'eau en amont est toujours de mauvaise qualité par rapport en aval du cours d'eau. Ce résultat pourrait

être interprétée par le fait qu'au cours du ruissellement d'eau, dans chacun des effluents étudiés, la contamination accumulée se disperse et se dépose durant le parcours.

Au niveau des saisons, on remarque que la qualité des eaux à l'hiver est meilleure que celle du printemps dans toutes les stations sauf dans la station S7. L'évaluation de la qualité des ressources en eau dépend étroitement de l'évaluation des conditions hydrologiques. En effet, la saison du printemps a été caractérisée par une moyenne pluviométrie par rapport à la saison d'hiver, ce qui s'est répercuté sur la qualité des eaux de surface d'Oued Smir. Concernant la mauvaise qualité de la station d'échantillonnage S7, les facteurs responsables de la dégradation de la qualité physico-chimique de cette eau pouvant être attribués aux déchets domestiques liés à l'activité humaine du fait que ce point d'échantillonnage (S7) se situe au bord du barrage de Smir, de facile accessibilité.

## 2. Evaluation de la qualité biologique

Le présent travail vise essentiellement à évaluer la qualité biologique par le biais des macroinvertébrés aquatiques.

Les résultats de la qualité biologique obtenus par l'indice IBMWP appliqué à 6 stations d'échantillonnage réparties le long du bassin versant de l'Oued Smir révèlent en général de bons scores. La campagne d'hiver (Mars 2017) a montré que toutes les stations du bassin versant d'Oued Smir présentent une qualité acceptable sauf la station S1 qui a présenté une qualité bonne. De même, durant la campagne du printemps (Mai 2017), toutes les stations ont présenté une qualité bonne sauf les deux stations S2 et S4 qui avaient une qualité acceptable (tableau 5).

**Tableau 5.** Classe de qualité, signification des valeurs dans les différentes stations d'échantillonnage en Hiver et en Printemps.

| Stations                    | Saisons   | Valeur IBMWP' | Couleur | Qualité    |
|-----------------------------|-----------|---------------|---------|------------|
| S1 (Amont d'Oued Lile)      | Hiver     | 111           | Bleu    | Bonne      |
|                             | Printemps | 122           |         |            |
| S2 (Aval d'Oued Lile)       | Hiver     | 89            | Vert    | Acceptable |
|                             | Printemps | 85            |         |            |
| S3 (Amont d'Oued Belouazen) | Hiver     | 98            | Vert    | Acceptable |
|                             | Printemps | 136           | Bleu    | Bonne      |
| S4 (Aval d'Oued Belouazen)  | Hiver     | 62            | Vert    | Acceptable |
|                             | Printemps | 89            |         |            |
| S5 (Amont d'Oued Elbayen)   | Hiver     | 77            | Vert    | Acceptable |
|                             | Printemps | 120           | Bleu    | Bonne      |
| S6 (Aval d'Oued Elbayen)    | Hiver     | 92            | Vert    | Acceptable |
|                             | Printemps | 105           | Bleu    | Bonne      |

## Conclusions

A l'issue de cette étude environnementale qui a ciblé l'évaluation de l'état de santé des eaux au niveau de bassin versant d'Oued Smir, les résultats obtenus annoncent, en général, un bon état écologique dans la majorité des biefs prospectés.

L'évaluation de la qualité physico-chimique globale établie à l'aide d'un système d'indice pondéré « IPQG » a pu caractériser les eaux du bassin versant d'Oued Smir et a révélé une eau de bonne qualité pour la totalité des stations de l'aire d'étude.

En terme de qualité biologique qui a été évaluée à l'aide de l'indice biotique « IBMWP », les eaux sont, en général, d'une bonne qualité, qui toutefois recule par endroits sous l'effet de certains impacts anthropogéniques (des impacts de la pollution : les déchets domestiques, le pâturage et le lessivage), mais qui reste dans l'ensemble dans un état de santé acceptable.

Bien qu'en général, l'état environnemental soit satisfaisant, quelques spécificités relatives à certains endroits se dégagent à l'issue de cette étude. L'Oued Belouazen connaît de légères perturbations (le lessivage et les déchets domestiques liés à l'activité humaine) sur ses tronçons amont, chose qui s'est répercutée sur l'état de santé évaluée à l'aide des macroinvertébrés aquatiques mais cet état s'améliore vers l'aval, où il se produit une récupération biologique et écologique.

## 6. Références

- [1] M. El Morhit, – Évaluation de la pollution métallique de la cote atlantique marocaine (port laâyoune, foug l'Oued et laâsilia). Diplôme d'Etudes Supérieures Approfondies. Université Ibn Tofail. Faculté Sciences Kenitra, Maroc, 2005, 1.
- [2] A. Serghini, – Diagnose écologique du complexe des zones humides de Mohammedia : étude qualitative et quantitative des composantes physique (eau – sédiment) et biologique de l'écosystème. Thèse de Doctorat d'Etat Es Science. Univ. Moh. V Agdal, Rabat, 2003, 1-180.
- [3] Z. Zerrouqi, M. Sbaa, A. Chafi, H. Aqil, Contribution à l'étude de la qualité des eaux de la lagune de Nador : Impact de l'anthropisation. Bull de l'Institut Scientifique, Rabat, Section Sciences de la Vie, 2013, 35 : 51-59.
- [4] Ministère de l'Intérieur, La Région de Tanger-Tétouan-Al Hoceima, Monographie générale, 2015, 7.
- [5] E. Elazzouzi, Etudes des caractéristiques physico-chimiques du Fer et Manganèse dans le lac du Barrage Smir (Study of physico-chemical characteristics of Iron and Manganese in Lake Dam Smir). Unité de pollution et Eco toxicologie, Université Mohammed V Agdal, Institut Scientifique, Laboratoire de toxicologie et d'hydrologie de l'Institut National d'hygiène, Rabat, 2008, 5,15.
- [6] M. Ennouhi, M. Melouki, Etude hydrogéologique et hydrologique des bassins cotiers méditerranéens Lao, Martil, Smir, Negro, 1985, 8-9.
- [7] B. El Fellah, Géomorphologie et cartographie du bassin versant de l'Oued Smir Université Mohammed V – Agdal, Institut Scientifique, Département de Géomorphologie et de Cartographie, Bayed A. & Scapini F. (éditeurs). Ecosystèmes côtiers sensibles de la Méditerranée : cas du littoral de Smir Travaux de l'Institut Scientifique, Rabat, série générale, 2005, n° 4, 1-8
- [8] N. Mary, V. Archaimbault, C. Flouhr, L'indice biotique de la nouvelle calédonie (IBNC) et l'indice bio-sédimentaire (IBS) guide méthodologique et technique, Service de l'eau et des statistiques études rurales Pole de l'Observatoire de la Ressource en Eau, 2012,75.

- [9] Secrétariat d'État auprès du Ministère de l'Énergie des Mines, de l'Eau et de l'Environnement, Département de l'Eau, (2008), « Fiche sur le Nouveau Système d'Evaluation de la Qualité des Eaux », Maroc, 2008, 5.
- [10] Hébert. S, Développement d'un indice de la qualité bactériologique et physico-chimique de l'eau pour les rivières du Québec, Ministère de l'environnement et de la faune, direction des écosystèmes aquatiques, envirodoq n°EN/970102, 1997, 4annexes, 20.
- [11] J. Moison, L. Pelletier, Guide de surveillance biologique basée sur les macroinvertébrés benthiques d'eau douce du Québec – Cours d'eau peu profonds à substrat grossier. Direction du suivi de l'état de l'environnement, ministère du développement durable, de l'environnement et des Parcs, 2008, 86.
- [12] A. Tercedor, Protocoles d'échantillonnage et d'analyse pour les invertébrés benthiques. En métrologie pour la création de l'État écologique conformément à la directive-cadre sur l'eau. (Ed. Ministère de l'environnement, Confédération Hydrographique de l'Ebre et URS). Ministère de l'Environnement. Madrid Espagne, 2005, 56.
- [13] P.D. Armitage, D. Moss, J.F. Wright, M.T. Furse, La performance d'un nouveau système de score biologique de qualité de l'eau basé sur des macroinvertébrés sur une large gamme de sites d'eau courante non pollués, *Water Res*, 1983, 17, 333-347.
- [14] M. El Alami, N. Bennis, B. Belqat, F. Scapini (ed), Typologie et qualité biologique de l'eau du réseau hydrographique Laou, Nord-Ouest du Maroc, *The Mediterranean changes*, Firenze University Press, 2006, Firenze, 123-141.
- [15] S. Errochdi, M. El Alami, N. Bennis, B. Belqat, M. Ater, & F. Fdil, Étude de la qualité physicochimique et microbiologique de deux réseaux hydrographiques nord marocains : Laou et Tahaddart, *Méditerranée*, 118, 2012, 41-51.

## Utilisation du logiciel copert dans la détermination des polluants atmosphériques generes par le parc automobile de la ville de Tanger

**Z. Dahrouch**<sup>a\*</sup>, A. Aaliti<sup>a</sup>, M. Khaddor<sup>a</sup>, B. Souhail<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire Physico-chimie des Matériaux, Substances naturelles et Environnement FSTT, Ancienne Route de l'Aéroport Km 10 Ziaten, Tanger BP : 416, Maroc

<sup>b</sup>Faculté des Sciences de Tétouan, Université Abdelmalek Essaadi, M'Hannech II, Tétouan BP. 2121, Maroc

<sup>a\*</sup>E-mail du correspondant ([zainabdahrouch@gmail.com](mailto:zainabdahrouch@gmail.com))

**Résumé** : Cet article décrit une étude sur les émissions des polluants émises par le trafic automobile de la ville de Tanger durant l'année 2016. L'étude a couvert deux principales parties : La première porte sur la compilation des données d'entrées et la deuxième concerne l'exécution du logiciel (COPERT V) et l'interprétation des résultats. Le résultat final de l'étude concerne la détermination des taux d'émission des polluants au cours de la période d'étude.

Une autre étude comparative a été menée afin de démontrer l'effet de l'évolution technologique des véhicules sur les émissions des polluants. Sur la base de ces résultats, le renouvellement de la flotte ainsi que l'application d'une réglementation sévère des émissions des véhicules serviront à réduire les émissions de CO, NO<sub>x</sub>, COVNM et PM.

**Mots clés** : COPERT V ; Polluants atmosphériques ; Transport routier ; Emission

### Introduction

Le développement du parc automobile contribue grandement à l'activité économique du Maroc et permet d'améliorer la qualité de vie des citoyens, néanmoins, il a fait que ce pays se trouve désormais de plus en plus confronté au problème de la contamination de l'air par des substances chimiques et des particules en suspension.

La Région de Tanger-Tétouan-Al Hoceïma est particulièrement concernée par ces tendances de dégradation de l'environnement, puisque ces villes marocaines ne sont pas équipées de stations de surveillance de la qualité de l'air adéquates [1].

Dans ce cadre, ce projet vise à donner un aperçu sur la pollution générée par le parc automobile de la ville de Tanger durant l'année 2016.

Le logiciel utilisé pour le calcul des émissions est COPERT (version V) [2][3], largement utilisé en Europe. Il permet de calculer les émissions des polluants dans une région en partant des données suivantes : Nombre de véhicules, année d'introduction des réglementations, consommation et caractéristiques du carburant, paramètres météorologiques et conditions de conduite.

La réalisation de cette étude, a été conditionnée par la possibilité d'obtenir des données d'entrées fiables pour COPERT V [4].

### Description de la méthodologie de l'étude

L'étude se concentre sur la compilation et le traitement des données requises par COPERT V afin d'évaluer les émissions pour l'année 2016. Des difficultés ont été rencontrées dans ce projet lors de la collecte des données en raison de l'hétérogénéité des sources et de la nature des données. Une brève description de la recollection et du traitement des données est présenté ci-dessous.

Les différentes phases du projet sont :

- l'étude des paramètres météorologiques ;
- la compilation de données sur le carburant ;
- l'étude de la réglementation des émissions au Maroc ;
- l'étude des véhicules à Tanger, en nombre et en catégorie ;
- la détermination des vitesses moyennes et des distances annuelles parcourues ;
- l'introduction et l'exécution des données par COPERT V [4].

### 1. Paramètres météorologiques

Les températures minimales et maximales mensuelles ainsi que le taux d'humidité, sont nécessaires pour estimer les émissions à froid [4]. Ils ont été obtenus à partir de l'historique des données météorologiques de la ville de Tanger (Directives responsables de l'environnement).

### 2. Données sur le carburant

Les données concernant les propriétés de chaque type de carburant affectent le calcul des émissions des polluants [4]. Ces propriétés ainsi que la consommation des carburants ont été fournies auprès des stations de service de la ville. Le logiciel requiert la consommation d'énergie au lieu de la quantité du carburant, qui a été obtenue en utilisant le pouvoir calorifique.

### 3. Réglementation des émissions

Il a été nécessaire de classer les véhicules en termes de normes d'émissions Euro. Un certain nombre de nouveaux véhicules satisferont à la nouvelle réglementation alors que les autres se conformeront toujours aux normes précédentes. Ce chevauchement a été pris en compte lors de la classification des véhicules [4].

### 4. Catégories et nombre de véhicules

Les trois principaux types de véhicules à l'origine des émissions considérés dans cette étude sont : les Véhicules Particuliers (VP), les Véhicules Utilitaires Légers (VUL) et les Poids Lourds (PL = camion et autobus). Les deux roues n'ont pas été inclus dans l'étude en raison du manque de données dû à l'absence du système d'immatriculation, et du fait de leur faible proportion par rapport au nombre total de véhicules [5]. Cette classification proposée par le ministère de l'équipement, du transport et de la logistique, était en cours d'application durant la période de l'étude.

Le logiciel COPERT V exige une classification détaillée des véhicules dans la région d'étude selon le type du carburant, et la capacité du moteur dans le cas des véhicules particuliers ou le poids total maximal dans le cas des poids lourds [4].

Plusieurs difficultés ont été rencontrées dans ce cadre : La catégorisation offerte par le ministère de l'équipement, du transport et de la logistique ne correspond pas directement à celle requise par le logiciel, que ce soit en matière de classification des capacités des moteurs (VP) ou de poids total maximal (PL). En outre, les statistiques officielles offrent le nombre total annuel de véhicules, sans mention explicite de leur conformité à la réglementation en matière d'émissions.

## 5. Conditions de conduite

Les données sur les conditions de conduite requises par le logiciel sont les vitesses moyennes, la proportion de la distance annuelle parcourue et le kilométrage cumulé pour chaque catégorie de véhicules. Ceci a nécessité le recours à des hypothèses en raison de l'absence de certaines données.

- Les vitesses moyennes pour les bus du transport public urbain étaient disponibles par l'intermédiaire de la compagnie des bus de la ville de Tanger. Les données relatives aux VP, VUL et les PL en termes de vitesse moyenne ont été obtenues auprès du ministère de l'équipement du transport et de la logistique. Les données de vitesse des sous-catégories de véhicules ont été estimées en se basant sur des hypothèses qui ont été déjà établies dans d'autres études : la vitesse moyenne pour tous les types de véhicules est indépendante des capacités du moteur, de poids total maximal et du type du carburant utilisé [4].
- Le manque de données concernant le kilométrage annuel des différentes sous-catégories de véhicules est comblé par des hypothèses établies par des références internationales [6][4] : - La distance moyenne parcourue annuellement est indépendante du type du carburant utilisé - Il est nécessaire de quantifier la diminution progressive de l'utilisation du véhicule proportionnelle à son âge, car cela affecte grandement les émissions des polluants.

## 6. Introduction et exécution des données par COPERT V

La figure 1 représente les données nécessaires pour obtenir les émissions des polluants des véhicules.

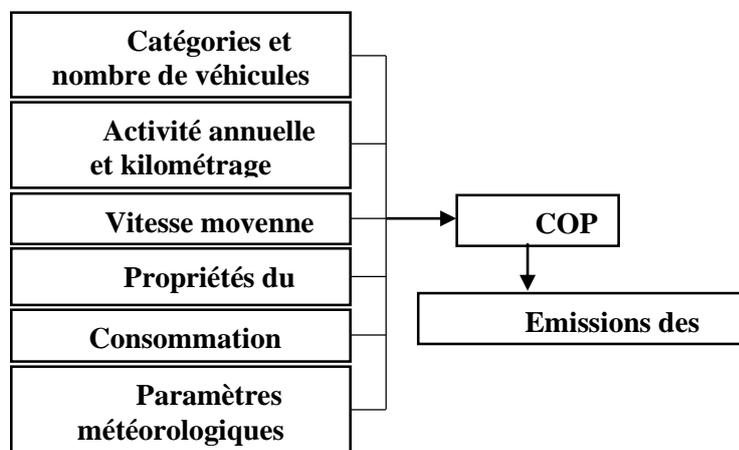


Figure 2. Processus de calcul des émissions utilisant COPERT V

Pour calculer le taux d'émission des polluants par le logiciel COPERT V, il faut d'abord choisir les catégories de véhicules à étudier, puis introduire le nombre de véhicules, l'activité annuelle moyenne et le kilométrage cumulé parcouru dans chacune d'elle, ensuite remplir un tableau qui correspond au taux relatif aux deux périodes : période de pointe (embouteillage) et celle où la circulation est fluide, sans oublier la vitesse moyenne de circulation dans chaque période, après, les propriétés du carburant et la consommation d'énergie sont introduites dans le logiciel, ainsi que les paramètres météorologiques : Température (minimale et maximale mensuelles) et l'humidité.

Une fois que toutes ces données sont saisies dans le logiciel, ce dernier calcule les émissions des polluants générées par le parc automobile [4].

## Résultats

L'étape suivante est divisée en deux parties : les résultats de mesures du taux des polluants émis par le trafic routier de la région de Tanger (milieu urbain) et les résultats d'une étude comparative menée pour démontrer l'effet de l'évolution technologique des véhicules sur l'émission des polluants.

Les paramètres mesurés sont considérés comme indicateurs de la pollution atmosphérique : le monoxyde de carbone CO, les oxydes d'azote NO<sub>x</sub>, les composés organiques volatils non méthaniques COVNM et les particules PM.

**Tableau 2.** Résultats du calcul en tonnes par an des émissions des polluants.

| Polluant      | CO (t)          |                 | NO <sub>x</sub> (t) |                 | COVNM (t)       |                 | PM (t)          |                 |
|---------------|-----------------|-----------------|---------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|               | Essence         | Diesel          | Essence             | Diesel          | Essence         | Diesel          | Essence         | Diesel          |
| <b>VP</b>     | 76,58893        | 299,7017        | 14,97575            | 1007,114        | 2,615677        | 45,33751        | 0,394137        | 67,47163        |
| <b>VUL</b>    | -               | 204,3352        | -                   | 811,8848        | -               | 30,3949         | -               | 25,95408        |
| <b>PL</b>     | -               | 14,14104        | -                   | 52,21639        | -               | 3,589921        | -               | 1,553038        |
| <b>BUS</b>    | -               | 17,42469        | -                   | 71,64573        | -               | 2,434121        | -               | 1,359737        |
| <b>Totale</b> | <b>76,58893</b> | <b>535,6026</b> | <b>14,97575</b>     | <b>1942,861</b> | <b>2,615677</b> | <b>81,75646</b> | <b>0,394137</b> | <b>96,33848</b> |

### 1. Comparaison des résultats avec la norme Euro 4

Les seuils d'émissions imposés par la norme sont donnés en g/km pour les Véhicules Particuliers et en g/kWh pour les Poids Lourds. Afin de pouvoir comparer ces chiffres avec les résultats obtenus, il a été nécessaire de faire des conversions :

Les résultats des émissions pour les VP sont obtenus en tonnes, ils ont été convertis en grammes, puis divisés sur le nombre de véhicules multiplié par le kilométrage parcouru afin d'obtenir les résultats en g/km.

La consommation d'énergie pour les PL est en térajoule, elle a été convertie en kWh. Les émissions sont données en tonnes, elles ont été converties en grammes puis divisées sur le nombre de véhicules multiplié par kWh.

**Tableau 3.** Comparaison des résultats avec la norme Euro 4.

|  | CO | NO <sub>x</sub> | COVNM | PM |
|--|----|-----------------|-------|----|
|--|----|-----------------|-------|----|

| Essence | VP<br>g/km  | norme | résultat    | norme | résultat    | norme | résultat                   | norme | résultat     |
|---------|-------------|-------|-------------|-------|-------------|-------|----------------------------|-------|--------------|
|         |             | 1     | <b>0.26</b> | 0.08  | <b>0.05</b> | 0.1   | <b>9.1×10<sup>-3</sup></b> | -     | <b>1.38</b>  |
| Diesel  | VP<br>g/km  | 0.5   | <b>0.18</b> | 0.25  | <b>0.62</b> | -     | <b>0.02</b>                | 0.025 | <b>0.04</b>  |
|         | PL<br>g/kWh | 1.5   | <b>0.29</b> | 3.5   | <b>1.16</b> | 0.46  | <b>0.045</b>               | 0.02  | <b>0.036</b> |

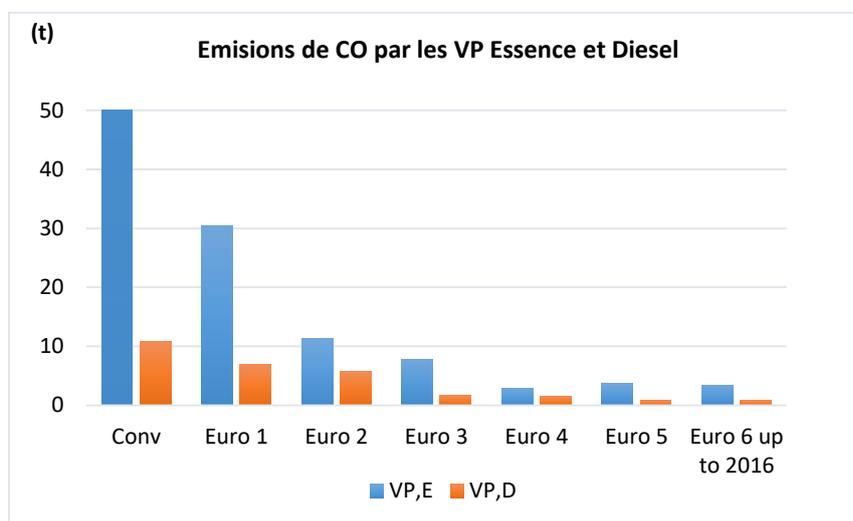
D'après les résultats obtenus :

- Les émissions des véhicules à Essence respectent la norme. - L'émission des NO<sub>x</sub> par les VP au Diesel dépasse le seuil, ce qui peut être dû aux anciens véhicules Diesel qui ne sont pas équipés du système RCS (Réduction Catalytique Sélective) permettant la réduction des émissions de NO<sub>x</sub> à l'échappement [7]. - L'émission de particules dépasse la norme pour les PL, ceci peut être expliqué par le fait que plus de 50 % du parc automobile des Poids Lourds est âgé de plus de 10 ans, donc ils ne sont pas équipés du système de filtration pour retenir les particules fines contenues dans les gaz d'échappement (Euro5 en 2009).

## 2. Étude comparative

Afin de démontrer l'effet de l'évolution technologique des véhicules sur les émissions des polluants, une étude comparative a été menée sur 1000 véhicules particuliers à Essence et 1000 véhicules particuliers au Diesel. Les résultats figurent dans les graphes suivants :

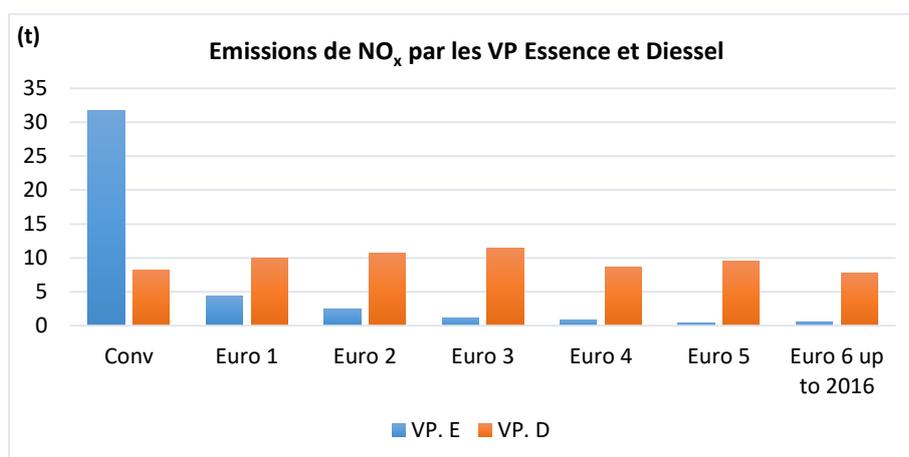
### - Monoxyde de Carbone (CO)



**Figure 3.** Etude comparative entre les émissions de CO des VP Essence et Diesel

Le taux d'émission de CO a diminué avec l'apparition de la norme Euro 1 grâce au progrès de la carburation et à la disparition progressive des carburateurs au profit de l'injection [8].

### - Oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>)

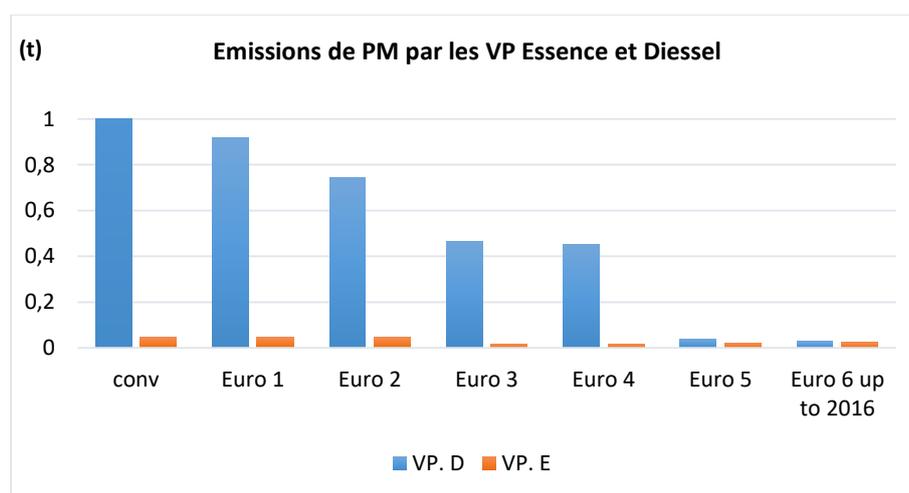


**Figure 4.** Etude comparative entre les émissions de NO<sub>x</sub> des VP Essence et Diesel

Les émissions de NO<sub>x</sub> ont diminué fortement depuis la norme Euro1 surtout pour les véhicules à Essence grâce à la généralisation des pots catalytiques qui réduisent les émissions de NO<sub>x</sub> pour les véhicules à Essence (catalyseur à trois voies) [9].

Les émissions des véhicules au Diesel augmentent en raison de leur mode de combustion (le taux de compression élevé mène à une hausse de température) qui favorise la formation des oxydes d'azote. Au niveau de la norme Euro 4, la réduction d'émission est due à la mise en place du système RCS qui convertit les NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> [7]. Au niveau de la norme Euro 5 la légère augmentation d'émission est due au pot catalytique et filtre à particules catalysé (FAP) développés sur les nouveaux moteurs Diesel, ces catalyseurs permettant la combustion de suies fines, ont pour effet paradoxal d'accroître encore les émissions de NO<sub>2</sub> [10].

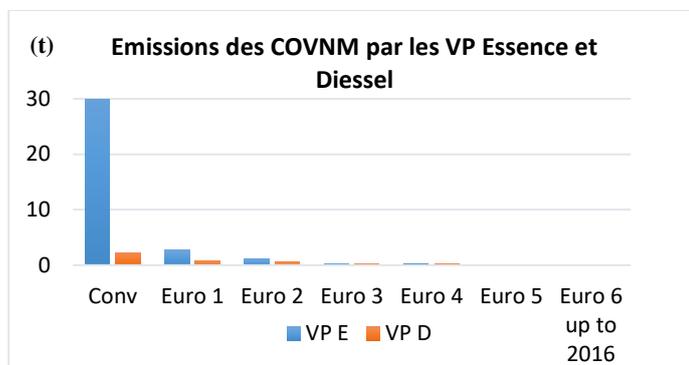
#### - Matières Particulaires (PM)



**Figure 5.** Etude comparative entre les émissions de PM des VP Essence et Diesel.

La quasi-totalité des émissions de PM à l'échappement sont imputables aux véhicules Diesel. Ces émissions se réduisent à partir de la norme Euro 1 grâce à l'amélioration du système de combustion. La diminution importante au niveau de la norme Euro 5 est due à la généralisation des filtres à particules sur les moteurs Diesel [11][12].

- **Composés Organiques Volatils Non Méthaniques COVNM**



**Figure 6.** Etude comparative entre les émissions de COVNM des VP Essence et Diesel

Les émissions de COVNM des véhicules à Essence connaissent une chute importante à partir de la norme Euro 1 due à l'introduction des catalyseurs à trois voies. Ces derniers permettent de transformer les HC en CO<sub>2</sub> et en H<sub>2</sub>O [13].

Les émissions des véhicules à Essence sont plus élevées que celles des véhicules au Diesel, car ces derniers bénéficient d'une combustion plus importante [14].

**Conclusion**

D'après les résultats obtenus, on remarque que les véhicules à Essence émettent plus de polluants CO et COVNM que leurs homologues Diesel à cause du processus de combustion non complète, pour cela l'amélioration de la précision du dosage (combustible-air) va permettre de réduire les émissions de ces polluants pour les véhicules à Essence [8].

On constate aussi que les émissions de NO<sub>x</sub> sont plus notables dans les véhicules au Diesel que dans les véhicules à Essence en raison de leur mode de combustion (le taux de compression élevé qui mène à la hausse de température) favorisant la formation d'oxydes d'azote. Il faut donc renouveler le parc automobile dans lequel le système RCS (imposé par la norme Euro 4) permet, pour les nouveaux véhicules au Diesel, de réduire les émissions de NO<sub>x</sub> en N<sub>2</sub> [7].

De même, les émissions de matières particulaires sont importantes pour les véhicules Diesel. De ce fait il sera nécessaire de généraliser les filtres à particules sur tous les moteurs Diesel par l'application de la norme Euro 5.

Les résultats de cette étude confirment le fait que les normes Euro conduisent à la diminution des émissions polluantes générées par les véhicules, d'où la nécessité d'élaborer des normes marocaines similaires aux normes Euro afin de réduire le taux de la pollution atmosphérique émanante de la circulation automobile.

**Références**

- [1] Ministère de l'énergie, Observatoire Régional de l'Environnement et du Développement Durable de la Région Tanger - Tétouan: Evaluation Intégrée de l'Environnement de la Région Tanger - Tétouan. .
- [2] H. Eggleston et al., CORINAIR Working Group on Emission Factors for Calculating 1990 Emissions From Road Traffic. 1993.

- [3] EEA (European Environment Agency), EMEP/EEA air pollutant emission inventory guidebook - 2009 — European Environment Agency, no. 9. 2009.
- [4] J. M. Burón, J. M. López, F. Aparicio, M. Á. Martín, and A. García, “Estimation of road transportation emissions in Spain from 1988 to 1999 using COPERT III program,” *Atmos. Environ.*, vol. 38, no. 5, pp. 715–724, Feb. 2004.
- [5] Ariane Salem, “Cyclomoteurs: les conséquences de l’immatriculation obligatoire.”
- [6] C. Pronello and M. André, “Pollutant emissions estimation in road transport models,” 2000.
- [7] A. Flura, F. Can, X. Courtois, S. Royer, and D. Duprez, “High-surface-area zinc aluminate supported silver catalysts for low-temperature SCR of NO with ethanol,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 126, pp. 275–289, Sep. 2012.
- [8] V. De Cannes, “Opération d’aménagement du Pôle Bastide Rouge à Cannes ( 06 ) Etude d ’ impact,” vol. 33, no. 6, 2016.
- [9] A. Valleron, “Étude et optimisation de capteurs de gaz a base de dioxyde d’étain en conditions d’une ligne d’échappement automobile.”
- [10] S. Barbusse and G. Plassat, *Les particules de combustion automobile et leurs dispositifs d’élimination*. ADEME, 2005.
- [11] “Santé et pollution atmosphérique.” *Santé, Environnement, Trav.*, vol. N° 6, 2016
- [12] Anne-Flore COSSERON, “Évaluation et traitement des polluants émis par un moteur thermique fonctionnant avec des biodiesels.”
- [13] R. Joumard, “Les émissions de polluants oscillent entre progrès techniques et explosion du trafic,” 2016.
- [14] A. FLURA, “Réduction Sélective Catalytique Des NO<sub>x</sub> Par Des Composés Oxygénés,” 2011.

## Étude phytochimique et ethnobotanique, dosage des polyphénols totaux de l'huile essentielle et des extraits du thymus capitatus

**Lamia OUDAN<sup>a</sup>, Malika Mahjoubi<sup>b</sup>, Touria Zair<sup>b</sup>, Fathia ALISTIQSA<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux, Substances Naturelles et Environnement, Université Abdelmalek Essaadi, Faculté des Sciences et Techniques, Tanger, BP416, Maroc

<sup>b</sup>Laboratoire de Chimie des Matériaux et Biotechnologie des Produits Naturels, Université My Ismail, Faculté des Sciences, Meknès, B.P. 11201 Zitoune Meknès, Maroc

<sup>a</sup>E-mail du correspondant : lamiae4512@live.fr

**Résumé:** Ce travail s'inscrit dans la valorisation du patrimoine de ressources naturelles au Maroc. Il consiste en l'étude d'une plante aromatique et médicinale du Nord du Maroc appartenant à la famille des Lamiacées : le Thymus Capitatus. Dans ce but, nous avons mené une étude ethnobotanique dans la région de Tanger-Tétouan, pour collecter les informations relatives à cette plante. Parallèlement, les principaux groupes chimiques contenus dans la plante ont été identifiés par une étude phytochimique, et le rendement de son huile essentielle a été calculé. Par ailleurs, une analyse quantitative des phénols totaux des extraits phénoliques de l'huile essentielle ainsi que les fractions d'acétate d'éthyle, du n-butanol et la fraction aqueuse a été réalisée. L'étude phytochimique a montré que le thym contient les tanins, les flavonoïdes et les terpènes. L'extraction liquide-solide, a été utilisée afin d'en extraire les polyphénols, leur dosage a été effectué ensuite par la méthode de Folin-Ciocalteu. Les résultats montrent un rendement en masse des polyphénols significatif, de l'ordre de 21.04% avec une teneur maximale en polyphénols de l'ordre de 9.67mg EAG/g MS dans l'extrait d'acétate d'éthyle. L'huile essentielle a été extraite par hydrodistillation. Le rendement en huile essentielle, assez important, est de près de 3%. Les résultats du dosage des polyphénols totaux de l'huile essentielle indiquent une teneur en polyphénols de 4,74mg EAG/ ml d'HE.

**Mots clés:** Huile essentielle, Thymus Capitatus, étude ethnobotanique, étude phytochimique

### Introduction

Le Maroc offre une végétation riche et diverse dont, en particulier, les plantes aromatiques et médicinales<sup>1</sup> qui possèdent un atout considérable grâce à la découverte progressive des applications de leurs huiles essentielles dans les soins de santé puisqu'ils possèdent des propriétés anti inflammatoires, antiseptiques, antivirales, antifongiques, bactéricides, antitoxiques, ainsi que leurs utilisations dans d'autres domaines d'intérêt économique. Le Thym, connue sous le nom vernaculaire « Zaïtra » est une plante médicinale largement utilisée en médecine traditionnelle à l'échelle du monde Arabe. Le thym s'emploie partout au Maroc en décoction contre les infections gastro-intestinales, les infections de la gorge, les maladies hépatiques, les rhumes, et il est réputé tonique et antiseptique général<sup>2</sup>. C'est pourquoi nous nous sommes intéressés à effectuer une étude phytochimique de l'espèce T. Capitatus de la région de Tanger pour identifier ces métabolites secondaires et réaliser une analyse quantitative des phénols totaux de ses extraits phénoliques.

## Matériel et méthodes

### 1. Présentation de la région d'étude

Le choix de la région est basé sur sa richesse en plantes aromatiques et médicinales, en quantité et en qualité, et l'utilisation fréquente des plantes par la population locale. L'enquête ethnobotanique a permis d'interroger un échantillon de 25 herboristes/guérisseurs de Tanger et 78 personnes (des paysans, des consommateurs, et surtout les femmes au foyer) des villages *Hajrat Nhal*, *Medyar* et *Melloussa*. L'enquête a été menée, à l'aide d'un questionnaire, pendant le mois de Mai 2017.

### 2. Préparation du matériel végétal

L'espèce *T. Capitatus* a été récoltée en Juillet 2016 dans la région du Nord de Maroc au douar Zinat. Les feuilles et les fleurs sont séchées, broyées et tamisées à 300 µm puis conservées à l'ombre.

### 3. Étude phytochimique

Un criblage phytochimique de base consiste à effectuer des tests chimiques simples pour détecter la présence des alcaloïdes, tanins, flavonoïdes, stérols et triterpènes, mucilages, saponosides etc., dans un extrait de la plante. En effet ces composés sont classés en fonction de leur appartenance chimique et chacun possède une réaction de caractérisation qui lui est propre.

### 4. Extraction de l'huile essentielle

L'extraction des huiles essentielles a été réalisée par hydrodistillation de la plante dans un appareil de type Clevenger<sup>3</sup>. Au cours de chaque essai, 100g de l'échantillon ont été traités. La distillation dure environ 180 minutes après l'apparition de la première goutte du distillat à la sortie du tube de condensation de la vapeur. L'huile essentielle a été stockée à 4°C dans l'obscurité.

### 5. Préparation des extraits

Un échantillon de la partie aérienne de *T. Capitatus* est soumis à l'extraction par le méthanol au Soxhlet. Le résidu sec est repris par quelques millilitres d'eau bouillante pour obtenir l'extrait hydrométhanoïque, qui subit une série d'extraction liquide-liquide par des solvants non miscibles à l'extrait aqueux (L'acétate d'éthyle et le n butanol) pour obtenir la fraction d'acétate d'éthyle (E-AcEt), la fraction du n-butanol (E-Bu), et la fraction aqueuse résiduelle (E-Aq).

### 6. Dosage des polyphénols totaux

La teneur en polyphénols totaux des extraits a été déterminée par la méthode adaptée de Singleton et Ross en 1965 avec le réactif Folin-Ciocalteu. Une quantité de 100 µl de l'extrait est mélangée avec 500 µl du réactif de Folin-Ciocalteu fraîchement préparé (10 fois dilué) et 2ml de carbonate de sodium à 20% (Na<sub>2</sub> CO<sub>3</sub>)<sup>4</sup>. L'ensemble est incubé à température ambiante pendant 30 minutes et la lecture est effectuée contre un blanc à 760nm.

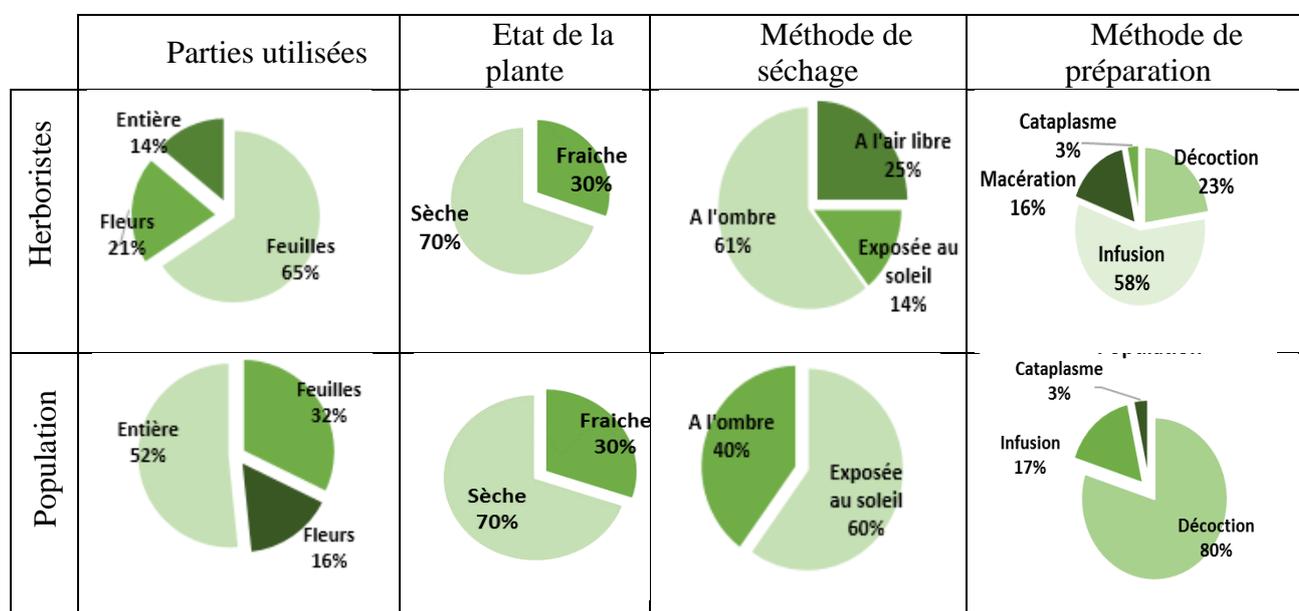
## Résultats et discussion

## 1. Etude ethnobotanique

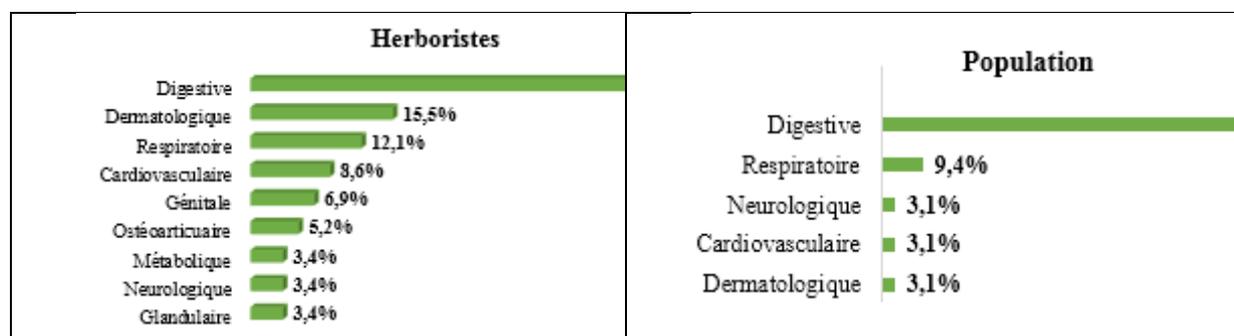
### 1.1. Description de l'informateur

Parmi les 103 personnes interrogées, La première tranche comprend 25 herboristes/guérisseurs exerçant à Tanger, majoritairement des hommes, dont l'âge varie entre 22 et 53 ans, avec des niveaux d'études différents (scolarisation primaire à 17%, scolarisation secondaire à 34%, et 50% des herboristes avaient des niveaux d'études supérieures). La deuxième tranche concerne une population de 78 personnes, hommes et femmes dont l'âge varie entre 16 à 72 ans et dont 73% sont analphabètes, 14% ont un niveau d'étude primaire, 9% un niveau secondaire et 4% universitaire.

### 3.1.2. Informations sur la plante



**Figure 1.** Comparaison de la répartition des pourcentages des parties utilisées, l'état de la plante, la méthode de séchage et la méthode de préparation du thym chez les herboristes et la population.



**Figure 2.** La répartition des pourcentages des types des maladies traitées par le thym chez les herboristes et la population

D'après les Résultats obtenus au cours de cette enquête, on constate que la plupart des herboristes/guérisseurs, conseillent d'utiliser la partie aérienne de la plante à l'état sec et de

préparer les doses thérapeutiques par infusion. Par contre, la majorité de la population étudiée utilisent la plante entière à l'état sec et le séchage se fait en plein soleil, alors que la préparation se fait de préférence par décoction (Figure1). De même, sur l'ensemble des maladies traitées, les affections digestives représentent les maladies les plus citées chez les herboristes et la population (Figure2).

La fréquence d'utilisation élevée de feuilles peut être expliquée par le fait qu'elles sont le siège de la photosynthèse et parfois du stockage des métabolites secondaires responsables des propriétés thérapeutiques de la plante<sup>5</sup>.

## 2. Etude phytochimique

Les tests phytochimiques consistent à détecter les familles de métabolites secondaires existants dans la partie étudiée de la plante par des réactions qualitatives de caractérisation. Ces réactions sont basées sur des phénomènes de précipitation ou de coloration par des réactifs spécifiques. Les résultats effectués sur les différents extraits de *T. Capitatus* sont regroupés dans le Tableau 1.

**Tableau1.** Résultat du criblage phytochimique de *T. Capitatus*.

| <i>Familles chimiques</i>  | <i>Réactif</i>            | <i>Réaction de caractérisation</i>         | <i>Résultats</i>         |     |
|--|---------------------------|--|--------------------------|-----|
| <b>Tanins</b>  | <b>Tanins galliques</b>   | Réaction à l'acétate de sodium             | Teinte bleu noire        | +++ |
|  | <b>Tanins catéchiques</b> | Réactif de Stiasny                         | Précipité                | +   |
| <b>Flavonoïdes</b>   | <b>Cyanidines</b>         | Réaction à cyanidine avec copeaux de Mg    | Orangée                  | -   |
|  |                           |  | Rose violacée            | +++ |
|  |                           |  | Rouge                    | -   |
|  | <b>Anthocyanes</b>        | Réaction acido-basique                     | Virage de couleur        | -   |
|  | <b>Leuconthocyanes</b>    | Réaction à la cyanidine sans copeaux de Mg | Rouge cerise et violacée | -   |
| <b>Saponosides</b>   | Eau                       | Mousse                                     | -                        |     |
| <b>Mucilages</b>   | Ethanol absolu            | Précipité floconneux                       | -                        |     |
| <b>Stérols et triterpènes</b>  | Réaction de Liebermann    | Anneau rouge brunâtre ou violet            | +++                      |     |
| +++ : Réaction très positive ; ++ : Réaction moyennement positive ; + : Réaction faiblement positive ; - : Réaction négative |                           |  |                          |     |

L'étude complète du screening phytochimique de *T. Capitatus* montre que les tanins ont donné les réactions les plus franches. Il s'agit surtout de tanins galliques, la plante est riche en flavonoïdes, en stérols et triterpènes, ces composés possédant diverses propriétés notamment anti-inflammatoires, antibactériennes, antiseptiques, antioxydantes et antivirales<sup>6</sup>.

## 3. Extraction de l'huile essentielle

Par hydrodistillation de la plante séchée, nous avons obtenu comme le représente le tableau 2, un rendement moyen de 3 % en huile essentielle.

**Tableau 2.** Résultats de l'extraction par hydrodistillation.

| Rendement calculé % | Indice de réfraction à 20°C | Densité relative | Couleur      | Aspect  | Odeur                             |
|---------------------|-----------------------------|------------------|--------------|---------|-----------------------------------|
| 3                   | 1.514                       | 0.8301           | Jaune orangé | Liquide | Très forte, aromatique et épicée. |

On note que le rendement de l'HE du *T. Capitatus* est largement supérieur à celui signalé par M. Ajjouri (2013) qui a trouvé un taux de 2,05% de l'HE, en travaillant sur la même espèce, récoltée au mois de juin dans les régions de Meknès et de Tétouan<sup>7</sup>. Ce rendement peut varier d'une part, d'une région à une autre, selon les facteurs pédoclimatiques et d'autre part selon l'équipement d'extraction utilisé<sup>8,9</sup>. L'huile essentielle obtenue est un liquide odorant et ses paramètres organoleptiques sont en accord avec ceux répertoriés dans les normes AFNOR (2000)<sup>10</sup>.

#### 4. Dosage des polyphénols

L'extraction de la solution aqueuse du résidu EMeOH a permis d'extraire 21.04% de la matière sèche du thym, ce qui montre que la plante est riche en polyphénols. Les résultats de la détermination des teneurs en phénols totaux dans les extraits de *T. Capitatus* montrent que l'extrait E-AcEt a une teneur en phénols totaux (9,67mg EAG/g) supérieure à celle des extraits E-Bu et E-Aq (Tableau 3).

**Tableau 3.** Teneur en Polyphénols des Extraits du *T. Capitatus* exprimée en milligrammes équivalent en acide gallique par grammes de la matière sèche.

| Extrait | Rendement % | Teneur en polyphénols en mg EAG/g MS |
|---------|-------------|--------------------------------------|
| E-AcEt  | 5.39        | 9.67                                 |
| E-Bu    | 6.02        | 8.34                                 |
| E-Aq    | 9.19        | 4.74                                 |

La teneur en polyphénols totaux de l'huile essentielle a été déterminée en utilisant la même méthode, Les résultats indiquent que l'HE de *T. capitatus* a une teneur de 4,74 mg EAG/ ml d'HE.

#### Conclusion

Cette étude a pour but de valoriser les plantes aromatiques et médicinales de la région du Nord en vue d'enrichir le catalogue de la flore marocaine. L'étude phytochimique effectuée sur les extraits de l'espèce étudiée montre la présence des tanins, les flavonoïdes, les stérols et

triterpènes. En outre, ces résultats nous ont permis de quantifier ces composés phénoliques. Les rendements de polyphénols obtenus par extraction à chaud pour le *T. Capitatus* est 21,04%. Le dosage des polyphénols a montré que l'extrait E-AcEt contient la quantité la plus élevée de polyphénols (9,67mg EAG/g). Les résultats du dosage des polyphénols totaux des huiles essentielles indiquent que l'huile essentielle de *T. capitatus* a une teneur de 4,74mg EAG/ ml d'HE. Certaines études ont montré qu'il y a une corrélation entre la présence des polyphénols et l'activité antioxydante, il serait donc intéressant d'évaluer l'activité antioxydante des extraits de la plante.

## Références

- [1] A. Aafi, M. Ghanmi, B. Satrani, M. Aberchane, R. Ismaili & A. EL Abid, Diversité et valorisation des principales plantes médicinales de l'écosystème cédraie au Maroc. Centre de Recherche Forestière, 2011,
- [2] J. Bellakhdar, La pharmacopée marocaine traditionnelle. 1997
- [3] Z. Hellal, Contribution à l'étude des propriétés antioxydantes de certaines huiles essentielles extraites de Citrus. 2011. Thèse de doctorat. Université Mouloud Maameri de Tizi Ouzou.
- [4] K. Benarous. Effets des extraits de quelques plantes médicinales locales sur les enzymes alpha amylase, trypsine et lipase. Mémoire d'Ingénieur d'état. 2006
- [5] M. Bigendako-Polygenis, & J. Lejoly. La pharmacopée traditionnelle au Burundi. Pesticides et médicaments en santé animale. Pres Univ Namur 1990, 425-42.
- [6] F. Muanda. Identification de polyphénols, évaluation de leur activité antioxydante et étude de leurs propriétés biologiques. 2010. Thèse de doctorat. Université Paul Verlaine-Metz, 55-86.
- [7] M. Ajjouri, Etude de la composition chimique et de l'efficacité des huiles essentielles de quelques espèces du genre *Thymus* dans la préservation du bois contre les champignons lignivores. 2013.
- [8] S. Feknous, F. Saidi, & R. M. Said. Extraction, caractérisation et identification de quelques métabolites secondaires actifs de la mélisse (*Melissa officinalis* L.). 2014. Nat. Technol, 11, 7-13.
- [9] M. N. Boukhatem, M. S Hamaidi, F. Saidi, & Y. Hakim. Extraction, composition et propriétés physico-chimiques de l'huile essentielle du Géranium Rosat (Algérie). 2010, Nat Technol, 3, 37-45.
- [10] AFNOR. : « Recueil de normes Française : Les huiles essentielles » 2000. Tome 2

## Contribution à la caractérisation chimique du Safran au Maroc

Saber LARAICHI, Saadia ZRIRA

Laboratoire des plantes aromatiques et médicinales, Département des sciences alimentaires et nutritionnelles, Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, Rabat, Maroc

**Résumé:** Les propriétés chimiques du safran (*Crocus Sativus Linnaeus*) du Maroc ont été étudiées. Ce travail comporte deux grandes parties:

- La première consiste à déterminer les caractéristiques physico-chimiques du safran suivant la norme marocaine NM 01.08.038 relative aux essais et méthodes d'analyse.
- La deuxième partie était consacrée à la caractérisation de la fraction volatile des stigmates du safran obtenue par deux modes d'extraction différents : extraction assistée par microondes et extraction au soxhlet. L'identification des composants aromatiques a été réalisée à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse (CPG).

Les analyses effectuées au laboratoire nous ont permis de déterminer les propriétés physico-chimiques du safran, à savoir : l'humidité ( 9,75 % ), taux de cendre ( 5,25 % ), taux de cendre insolubles dans l'acide ( 0,75 % ), taux de crocine ( $E^{1\%}_{1cm} = 156$ ), taux de picrocine ( $E^{1\%}_{1cm} = 77$ ) et le taux de safranal ( $E^{1\%}_{1cm} = 43$ ).

L'analyse de la fraction volatile du safran de « Taliouine » a permis d'identifier 13 composés aromatiques pour l'extrait assisté par microondes avec des pourcentages différents, les majoritaires sont : le docosène (30,5%) et le  $\beta$ -sesquiphellandrène (26,2%) tant que la teneur en safranal est de 6,9 %. L'extrait aromatique au soxhlet contient les composés majoritaires suivant :  $\beta$ -Sesquiphellandrène (37%), le cédrène (20,7%), le kaurène (15,9%) et l'oxyde de linalool (15,2%).

**Mots clés:** plante aromatique et médicinale, huile essentielle, analyse chromatographique, extraction, propriétés physico-chimiques, spectrophotométrie.

### Introduction

Le safran est l'épice la plus chère au monde. Elle est sacrée, rare et d'une grande valeur commerciale. Elle dérive des stigmates de *Crocus sativus Linnaeus*, une fleur de la famille des Iridacée. On l'appelle « l'or rouge ». Ce précieux produit possède de nombreuses vertus médicinales. Il est utilisé aussi dans différents domaines en cuisine, en parfumerie et en teinture. C'est une plante pérenne ayant un bulbe souterrain. La conduite de sa culture diffère d'une zone à l'autre en fonction des conditions climatiques, édaphiques et des techniques culturales. Ses besoins en eau sont relativement moyens (400 à 600 mm/an) ( Birouk A., Abou Drare A., Ait-Oubahou, Kenny L. et El Bennoury H., **2011**). L'impact économique du safran est important du fait de son prix élevé. Il présente une forte valeur ajoutée. En plus de son importance économique, son importance s'inscrit aussi dans le domaine agronomique, environnemental et social. Cette culture mobilise une importante main d'œuvre surtout féminine lors de la période de récolte et d'émondage du safran. La production d'un kilo du safran, nécessite 150 000 à 200 000 fleurs et environ 400 heures de travail (Garcin D. G. et Carral S., **2007**).

Le Maroc a connu la culture du safran depuis bien longtemps. Il a été dit qu'il a été introduit par des tribus arabes aux environs du neuvième siècle. Actuellement, la culture du safran est localisée dans une petite zone dans l'Anti-Atlas surtout au village de Taliouine à une altitude d'environ 1200 m. Cette culture occupe des petites parcelles cultivées par environ 10900 petits agriculteurs répartis dans une vingtaine de douars de montagne surtout dans la région Taliouine-Taznakht, totalisant ainsi une superficie d'environ 600 ha. La production nationale du safran est en moyenne de 3 tonnes/ an. Une plantation bien conduite peut donner jusqu'à 6 kg/ha et même plus, et génère un revenu de plus de 35.000 dh/ha. Il s'agit d'un « produit de terroir » typique, disposant d'une excellente image de marque au niveau national (Ait -Oubahou A., 2009).

Le présent travail s'inscrit dans le cadre de la mise en valeur du potentiel naturel du Maroc dans le domaine des plantes aromatiques et médicinales (PAM). Dans ce sens, on s'est intéressé à l'étude du genre *Crocus Sativus Linneus*, en vue d'évaluer la qualité des stigmates de la plante et lutter contre tout sorte de fraude éventuelle, ainsi que proposer des recommandations à fin d'améliorer la qualité.

## Méthodologie

### 1. Matériel végétal

Pour l'étude de la composition chimique des échantillons du safran, on a approvisionné les échantillons à analyser auprès des coopératives lors de l'exposition au salon international de l'agriculture de Meknès lors de son 13<sup>ème</sup> édition en avril 2013. Les dites coopératives sont situées à différentes régions du Maroc, à savoir : IKOUIREN à serghuina (province de Boulmane), AKOUNDIS à Ijoukak (province d'Elhaouz), ALKHAIR à Imylchil (province de Midelt), NOUARA AIN LEHJAR à Ben Karrich (province de Tétouan) et SOUKTANA à Taliouine (province de Taroudant).

### 2. Analyses physico-chimiques

Les analyses physico-chimiques du safran sont effectuées selon le protocole expérimental décrit dans les normes ISO/TS 3632-2 et NM 01.08.038 relatives aux essais et méthodes d'analyse. Les analyses ont consistés à déterminer les caractéristiques suivantes : le taux d'humidité, le taux des cendres sur matière sèche, le taux des cendres insolubles dans l'acide, l'absorbance à 3 longueurs d'ondes dont l'absorption des composants actifs est maximale (à 257 nm pour la picrocine, à 330 nm pour le safranal et à 440 nm pour la crocine).

### 3. Extraction des huiles essentielles

L'extraction des huiles essentielles a été effectuée par deux modes différents : le premier avec l'appareil soxhlet pendant 3 heures en utilisant 1 g du matériel végétal avec 200 ml du solvant (Hexane). La deuxième extraction assistée par microondes pendant 5 min en utilisant 1 g de matière végétale et 20 ml d'hexane.

### 4. Analyse chromatographique

L'analyse des différents échantillons a été effectuée à l'aide d'un appareil de type DANI 8600, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme. La colonne utilisée est une colonne capillaire de type VB-5 (Methylpolysiloxane à 5% phenyl) de 30 m de longueur et de 0,32

mm de diamètre intérieur. L'épaisseur du film est de 0,25µm. Le détecteur est alimenté par un mélange d'hydrogène et d'air synthétique.

Le gaz vecteur utilisé est l'azote avec un débit de 0,6 ml/min, sa pression à l'entrée de l'injecteur est de 1,6 bar.

L'identification des constituants a été réalisée en se basant sur leurs indices de Kováts (IK) et en se référant aux bibliothèques de NIST.

## Résultats et discussions

### 1. Propriétés physico-chimiques

Pour garantir un safran de haute qualité, celui-ci devrait répondre aux exigences de la norme de qualité NM 08.1.037-2007, relatives aux spécifications du produit. Cette norme classe le safran en 3 catégories. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau suivant :

**Tableau 1.** Caractérisation des propriétés physico-chimiques du safran du maroc.

| Caractéristiques \ Région                            | Serghina | Ijoukak | Imylchil | Benkarrich | Taliouine |
|--|----------|---------|----------|------------|-----------|
| Restes floraux (%)                                   | 2,15     | 3,18    | 2,87     | 1,76       | 0,27      |
| Matières étrangères (%)                              | 0,05     | 0,23    | 0,12     | 0,00       | 0,00      |
| Humidité et teneur en matières volatiles (%)         | 11,51    | 9,92    | 13,29    | 13,66      | 9,50      |
| Taux de cendres (%)                                  | 6,15     | 6,78    | 5,88     | 5,17       | 5,21      |
| Taux de cendres insolubles (%)                       | 0,93     | 1,25    | 0,88     | 0,76       | 0,78      |
| Taux de crocine, E <sup>1%</sup> <sub>1cm</sub>      | 79,21    | 74,15   | 79,80    | 61,60      | 160,02    |
| Taux de picrocrocine, E <sup>1%</sup> <sub>1cm</sub> | 64,97    | 75,57   | 64,58    | 56,74      | 78,67     |
| Taux de safranal, E <sup>1%</sup> <sub>1cm</sub>     | 30,23    | 28,19   | 27,21    | 31,91      | 44,30     |

On a constaté que seul l'échantillon de « Souktana » appartient à la catégorie II, alors que tous les autres échantillons sont de qualité inférieure et sont hors norme. Cela est dû au mode de séchage et conservation non adéquats, car les principes actifs du safran sont susceptibles d'être dégradés sous l'effet d'auto-oxydation en présence de la lumière. Le séchage est une étape importante pour l'obtention d'un safran de qualité, mais une mauvaise conservation de l'épice peut en altérer considérablement les propriétés colorantes, aromatiques et gustatives. Le safran est très hygroscopique et doit être conservé dans un endroit sec car à l'humidité il perd son arôme et noircit, (Pierlot, 1925). Plusieurs études ont été menées par Alonso, (Alonso et Algrech, 1990 ; Alonso et Algrech, 1993), et Tsimidou,

(Tsimidou et Biliaderis, 1997), ont mis en évidence l'influence de l'humidité relative de l'air et de la température sur la conservation du safran. Une auto-oxydation dans le temps d'ordre 1 de la crocine et d'ordre 2 de la microcrocine est observée pour des températures supérieures ou égales à 25°C et des humidités relatives supérieures ou égales à 23 %. Dans le cas de la crocine, cette dégradation est expliquée par la fonction protectrice des caroténoïdes au sein des cellules. Ils génèrent de l'oxygène sous forme singulier initiant ainsi le processus d'auto-oxydation. De plus, la solubilité de la crocine dans l'eau, contrairement à la plupart des caroténoïdes, favorise son contact avec l'oxygène. D'où l'intérêt de procéder aux modes de séchage et stockage appropriés pour garantir un safran qui répond aux exigences de qualité.

## 2. Identification des composés aromatiques

L'identification des composés volatils des extraits de safran assistés par microondes et par appareil de Soxhlet des différents échantillons a été réalisée à l'aide des indices de rétention de Kovats et en se référant aux bibliothèques NIST. Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux suivants :

**Tableau 2.** La composition chimique de l'huile essentielle du safran extraite par microondes.

| Région   | Composé                     | IK   | % dans l'HE |
|----------|-----------------------------|------|-------------|
| Serghina | Pinène oxide                | 1096 | 18,04       |
|          | Pinène hydrate              | 1122 | 2,13        |
|          | Camphor                     | 1144 | 1,8         |
|          | Safranal                    | 1174 | 2,72        |
|          | Cuminol                     | 1303 | 2,95        |
|          | $\alpha$ -Gurjunène         | 1410 | 11,53       |
|          | $\alpha$ -Silenène          | 1495 | 28,97       |
|          | $\beta$ -Sesquiphellandrene | 1525 | 4,13        |
|          | Cédrol                      | 1619 | 6,07        |
|          | Farnesyl acétate            | 1818 | 6,92        |
|          | Lancéol acétate             | 1861 | 2,41        |
| Ijoukak  | Cedrane-diol                | 1886 | 12,33       |
|          | Phyllocladene               | 2011 | 5,25        |
|          | $\alpha$ -Gurjunène         | 1410 | 14,32       |
|          | Benzyl tirgate              | 1496 | 22,02       |
| Imylchil | Santalol                    | 1700 | 58,41       |
|          | Campholénal                 | 1126 | 5,02        |

|                   |                             |      |       |
|-------------------|-----------------------------|------|-------|
|                   | Camphor                     | 1144 | 4,87  |
|                   | Safranal                    | 1174 | 4,54  |
|                   | Cacvacrol                   | 1299 | 14,01 |
|                   | $\alpha$ -Gurjunène         | 1410 | 15,04 |
|                   | benzyl tirgate              | 1496 | 18,20 |
|                   | $\beta$ -Sesquiphellandrène | 1525 | 38,33 |
| <b>Benkarrich</b> | $\alpha$ -thujène           | 938  | 10,65 |
|                   | Cinéol                      | 1033 | 36,95 |
|                   | Isophyllocladène            | 1963 | 12,63 |
|                   | $\alpha$ -Gurjunène         | 1410 | 6,89  |
|                   | $\beta$ -Sesquiphellandrène | 1525 | 32,87 |
| <b>Taliouine</b>  | Pinene oxide                | 1096 | 3,66  |
|                   | pinene hydrate              | 1122 | 10,39 |
|                   | Camphor                     | 1144 | 4,84  |
|                   | Safranal                    | 1168 | 6,87  |
|                   | Cumin alcohol               | 1303 | 13,91 |
|                   | Ethyl hydroquinone          | 1414 | 11,40 |
|                   | Sélinène                    | 1494 | 13,23 |
|                   | Sesquiphellandrène          | 1525 | 26,18 |
|                   | Farnesol                    | 1697 | 1,09  |
|                   | Cédrane-diol                | 1886 | 1,47  |
|                   | Phytol                      | 1949 | 1,04  |
|                   | Manool                      | 1961 | 1,66  |
|                   | Non identifié               | 2187 | 30,51 |

**IK** : indice de Kovats ; **HE** : huile essentielle.

L'extraction des composés volatils assistée par micro-ondes et au soxhlet nous a permis d'avoir que des traces d'huile essentielle du safran ce qui ne permet pas de calculer le rendement d'extraction.

L'analyse de l'extrait aromatique du safran de « Taliouine » assisté par microondes a permis d'identifier 13 composés volatils avec des pourcentages différents, les majoritaires

sont : le docosène (30,5%), le  $\beta$ -sesquiphellandrène (26,2%). Alors que L'extrait aromatique au soxhlet contient les composés majoritaires suivant :  $\beta$ -Sesquiphellandrène (37%), le cédrène (20,7%), le kaurène (15,9%) et l'oxyde de linalool (15,2%).

Les profils chromatographiques obtenus pour les cinq extraits aromatiques par microondes ne sont pas comparables sur le plan qualitatif, on peut relever une variation importante de la composition chimique entre les différents échantillons. L'analyse de la fraction volatile a décelé la présence de 29 composants aromatiques dont le safranal est présent en faibles quantités. Les extraits aromatiques ont en commun 3 composés aromatiques, présents avec des proportions différentes : le safranal, le  $\beta$ -Sesquiphellandrène, l' $\alpha$ -Gurjunène. Sauf pour celui de la zone d'Imylchil qui a seulement l' $\alpha$ -Gurjunène comme composant en commun.

## Conclusion

D'après les résultats obtenus, on déduit que la qualité du safran introduit aux différentes régions du Maroc à partir des bulbes du safran de Taliouine n'est pas satisfaisante. Deux hypothèses se mettent en question : la première est que les conditions édaphiques ne sont pas favorables dans les autres régions et la deuxième hypothèse remonte au non-respect de bonnes pratiques de fabrication et de bonnes pratiques d'hygiène.

L'étude comparative de la composition chimique des différents extraits aromatiques a révélé que les cinq échantillons ne sont pas comparables.

L'extraction de l'huile essentielle du safran de «Taliouine» au soxhlet nous a permis de mettre en évidence l'effet de la méthode d'extraction sur la composition chimique de la fraction.

## Références

- [1] Abdullaev F. I. et Frenkel G. D. (1992a). "Effect of saffron on cell colony formation and cellular nucleic acid and protein synthesis", *BioFactors (Oxf.)*, 3 (3): 201-204.
- [2] Abdullaev F. I. (2001). "Saffron (*Crocus sativus* L.) and its possible role in the prevention of cancer", *Phytochemistry and Pharmacology II*, 8: 70-82..
- [3] Aboudrare A. (2009). « Guide de bonnes pratiques agronomiques et protocole de mise en place des essais de démonstration pour la conduite technique du safran dans la région de Taliouine-Tazenakht. Projet FAO/TCP/MOR/3201-Safran ».
- [4] Ait -Oubahou A. (2009). « Renforcement des capacités locales pour développer les produits de qualité de montagne - Cas du safran - Projet FAO/TCP/MOR/3201 ».
- [5] Algrech C. (2001). "Le safran du Quercy." *Revue Quercy recherche*, 97 et 98 (1-2-4) : 20-27;9-16;18-26.
- [6] Alonso G. L., Esteban-Infantes F. J. et Sanchez-Fernandez M. A. (1996). "Determination of safranal from Saffron (*Crocus sativus* L.) by thermal desorption-gas chromatography"
- [7] Bate-Smith E. C. (1968). "Phenolic constituents of plants and their taxonomic significance. II. Monocotyledons".
- [8] Basker D. (1999). "Saffron chemistry, Medicinal and Aromatic Plants". *Industrial Profiles*, 8: 45-52.

- [9] Birouk A., ABOUDRARE A., Ait-Oubahou, Kenny L. et El Bennoury H. (2011). “guide des bonnes pratiques de production du safran dans la région de Taliouine-Taznakht”, Projet FAO/TCP/MOR/3201.
- [10] Côté F., Cormier F., Dufresne C. et Willemot C. (2000). “Properties of a glucosyltransferase involved in crocin synthesis”, *Plant Sci.*, 153 (1): 55-63.
- [11] Craig S. A. S., Stark J. R., Dhar D. N. et Tiwari U. K. (1985). “Studies on starch from indian crocus” *Starch/Stärke*, 37 (7): 220-224.
- [12] Dubois A. (2010). “Analyse de la filière safran au Maroc: quelles perspectives pour la mise en place d’une indication géographique ? ”, série « Master of science » n° 107.
- [13] Dupont J. (2001). “Dimensions culturelles et culturelles du safran en France” *Empan*, 41: 34-38.
- [14] Ebrahimzadeh H. et Radjabian T. (1998). “Comparative analysis of pigments in petals and stigmata of *Crocus almeheensis* C. Brickell and *B. Mathew* and *Crocus sativus* L” *J. Sci. Islam. Repub. Iran*, 9 (2): 127-135..
- [15] Escribano J., Rios A. et Fernandez J. A. (1999c). “Isolation and cytotoxic properties of a novel glycogonjugate from corms of saffron plant (*Crocus sativus* L.)”.
- [16] Fernandez J. A., Escribano J., Piqueras A. et Medina J. (2000). “A glycoconjugate from corms of saffron plant (*Crocus sativus* L.) inhibits root growth and affects in vitro cell viability”.
- [17] Garcin D. G. et Carral S. (2007). “Le safran marocain entre tradition et marché : Étude de la filière du safran au Maroc, en particulier dans la région de Taliouine, province de Taroudant”, étude commandé par la FAO pour lutte contre l’immigration et développement.
- [18] Ghorbani M. 2007. The economics of saffron in Iran. Ferdowsi University of Mashhad (Iran), 15 p. (Consulté en septembre 2010).
- [19] Hosseinzadeh H. et Younesi Hani M. (2002). “Antinociceptive and anti-inflammatory effects of *Crocus sativus* L.”, *BMC pharmacology*, 2 (1): 7.
- [20] ISO/TS (2003). “Safran (*Crocus sativus* L.)- Partie 1 : spécifications, Partie 2 : Méthodes d'essai.” Norme Européenne ISO/TS 3632-1 3632-2.
- [21] Kanakis C. D., Daferera D. J., Tarantilis P. A. et Polissiou M. G. (2004). “Qualitative determination of volatile compounds and quantitative evaluation of safranal and 4-Hydroxy-2,6,6-trimethyl-1-cyclohexene-1- carboxaldehyde (HTCC) in Greek Saffron”, *J. Agric. Food Chem.*, 52 (14): 4515-4521..
- [22] Kubo I. et Kinst-Hori I. (1999). “Flavonols from Saffron flower: Tyrosinase inhibitory activity and inhibition mechanism” *J. Agric. Food Chem.*, 47 (10): 4121-4125.
- [23] Liakopoulou-Kyriakides M. et Kyriakidis D. A. (2002). “*Crocus sativus*-biologically active constituents”, *Studies in Natural Products Chemistry*, 26 (Bioactive Natural Products, (Part G)): 293-312.
- [24] Mehta B. M., Borkhatriya V. N. et Boghra V. R. (2002). “Saffron: the colouring and flavouring agent in dairy and food industry”, *Journal of Medicinal and Aromatic Plant Sciences*, 24 (4): 1038-1049.
- [25] Oda Y. et Tatsumi Y. (1993). “News lectins from bulbs of *Crocus sativus*”, *Pharmaceutical society of Japan*, 16: 978-981.
- [26] Pfander H. et Schurtenberger H. (1982). “Biosynthesis of C20-carotenoids in *Crocus sativus*”, *Phytochem.*, 21 (5): 1039-1042.
- [27] Pierlot G. (1925). “Le safran.” *Chim. Ind.*, 14 (6): 1-12..
- [28] Raina B. L., Agarwal S. G., Bhatia A. K. et Gaur G. S. (1996). “Changes in pigments and volatiles of Saffron (*Crocus sativus* L.) during processing and storage” . *Sci. Food Agric.*, 71: 27-32..

- [29] Rodel W. et Petrzika M. (1991). "Analysis of the volatile components of Saffron", *J. High Resolution Chromatogr.*, 14 (11): 771-774.
- [30] Rubio Moraga A., Fernandez J. A. et Gomez-Gomez L. (2003). "Biosynthesis of carotenoids in Saffron" 1<sup>st</sup> International Symposium on Saffron Biology and Biotechnology, Albacete, Spain, *Acta Hortic.* 99-107.
- [31] Sampathu S. R., Shivashankar S. et Lewis Y. S. (1984). "Saffron (*Crocus sativus* Linn.) cultivation, processing, chemistry and standardization", *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 20 (2): 123-157.
- [32] Tarantilis P. A., Polissiou M. G. et Manfait M. (1994). "Separation of picrocrocin, cis-trans-crocins and safranal of saffron using high-performance liquid chromatography with photodiode-array detection" *Journal of Chromatography A*, 664: 55-61.
- [33] Tsatsaroni E. G., Liakopoulou-Kyriakides M. et Eleftheriadis I. C. (1998). "Comparative study of dyeing properties of two yellow natural pigments. Effect of enzymes and proteins" *Dyes Pigm.*, 37 (4): 307-315.
- [34] Tsimidou M. et Biliaderis C. G. (1997). "Kinetic studies of Saffron (*Crocus sativus* L.) quality deterioration", *J. Agric. Food Chem.*, 45 (8): 2890-2898.
- [35] Ursat J. (1913). "Le safran du Gatinais", Ed. Gauthier L.
- [36] Vickackaite V., Romani A., Pannacci D. et Favaro G. (2004). "Photochemical and thermal degradation of a naturally occurring dye used in artistic painting: A chromatographic, spectrophotometric and fluorimetric study on saffron", *International Journal of Photoenergy*, 6: 175-183.

## Rétention des pesticides dans le sol : Etude du phénomène d'adsorption et de désorption de Deltaméthrine dans les sols du Loukkos

Znagui Fatima Zohra <sup>123\*</sup>, Benicha Mohamed <sup>1</sup>, Khaddor Mohamed <sup>2</sup>,  
Chabbi Mohamed <sup>3</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de résidus de pesticides, Unité de recherche sur les techniques nucléaires, l'environnement et la qualité, INRA de Tanger, Maroc.

<sup>2</sup>Laboratoire Génie Chimique et Procédés d'Elaboration du Solide, Faculté des sciences et Techniques, Université Abdel Malek Essaadi, Tanger, Maroc

<sup>3</sup>Laboratoire Génie Chimique et de Valorisation des ressources, Faculté des sciences et Techniques, Université Abdel Malek Essaadi, Tanger, Maroc

\*Correspondance : [Znagui Fatima Zohra](mailto:Znagui Fatima Zohra) ; [znagui\\_fatima@hotmail.fr](mailto:znagui_fatima@hotmail.fr)

**Résumé :** Les pesticides sont largement utilisés dans le périmètre de Loukkos à cause de l'agriculture intensive que connaît cette région. Cependant, L'application répétées et l'utilisation massive de ces produits provoquent des effets néfastes sur l'environnement. Ces mauvaises pratiques culturales combinées avec les caractéristiques climatiques ainsi que l'étendue des nappes des eaux souterraines de cette zone, favorisent l'infiltration des pesticides et leur lessivage, ce qui rend la nappe vulnérable à la contamination par les pesticides. L'objectif de ce travail est d'étudier le phénomène d'adsorption et de désorption de l'insecticide pyretrinoïde, Deltaméthrine dans deux types différents de sol du Loukkos, en tant que l'un des paramètres, qui sont nécessaires pour évaluer l'éventuelle contamination des eaux souterraines causée par cette substance couramment utilisée en agriculture. Des tests de sorption par la méthode de Batch ont été effectués pour cet insecticide. Les équations de Freundlich ont été utilisées pour décrire les isothermes d'adsorption. Des régressions linéaires ont été utilisées pour prédire les coefficients d'adsorption de Freundlich à partir des propriétés mesurées du sol. Bien que la Deltaméthrine est également doté d'une excellente persistance d'action, n'est pas mobile dans le sol, cependant nos résultats nous montre que cet insecticide présente un risque à se retrouvés dans les eaux souterraines.

**Mots-clés :** Deltamethrine, adsorption-désorption, contamination, eaux souterraines, Loukkos

**Abstract:** Pesticides are widely used in the scope of Loukkos because of intensive agriculture that knows this region. However, the repeated application and the massive use of these products cause harmful effects on the environment. These poor cultural practices combined with climatic characteristics and the extent of groundwater aquifers in this area favor the infiltration of pesticides and their leaching, which makes the aquifer vulnerable to contamination by pesticides. The aim of this work is to study the phenomenon of adsorption and desorption of the insecticide pyretrinoïd, Deltamethrin in two different types of soil in the perimeter of Loukkos, as one of the parameters, which are necessary to know when assessing possible groundwater contamination caused by this substance commonly used in agriculture. Batch sorption tests were performed for this insecticide. The Freundlich equations were used to describe adsorption isotherms. Linear regressions were used to predict Freundlich adsorption coefficients from measured soil properties. Although Deltamethrin also has an

excellent persistence of action, is not mobile in the soil, however our results shows that this insecticide is a risk to be found in groundwater.

**Keywords :** Deltamethrin, adsorption-désorption, contamination, groundwater, Loukkos

## Introduction

Au Maroc, les produits phytosanitaires sont largement utilisés (DPVCTRF, 1999), en raison de l'importance des terres cultivables et de la nécessité de l'augmentation de la production. Les zones les plus polluantes sont celles où l'agriculture est intensivement pratiquée et donc où des utilisations fréquentes des pesticides sont appliquées. L'utilisation intensive de ces produits dans ces zones manifeste sans doute des implications importantes pour la pollution de l'environnement, principalement perçue au travers de leur présence dans les sols, les eaux et dans les denrées alimentaires. Des régions, comme le périmètre du Loukkos, se caractérisent par des précipitations importantes, par des sols sableux et par une production agricole intensive (DPVCTRF, 1999). Toutes ces conditions contribuent à une augmentation éventuelle du risque de contamination des ressources en eau de cette zone, qui deviennent de plus en plus fragiles par l'utilisation entre autres des produits phytosanitaires. Des applications répétées, incorrectes et souvent abusives aggravent le problème (Benicha., 2011). Dans ce travail, nous avons entrepris l'étude de l'adsorption et de la désorption de l'insecticide Deltaméthrine, un des pesticides toxiques et fréquemment utilisés dans la région de Loukkos, vient en complément de l'étude de son entraînement par lessivage réalisée précédemment.

L'objectif global de cette étude est de prédire la contamination des eaux souterraines vis-à-vis de la Deltaméthrine dans les sols étudiés. Trois aspects sont abordés ici :

- Etude de la cinétique d'adsorption : cette rapide étude n'a pour but que l'estimation du temps nécessaire pour parvenir à l'équilibre, estimation indispensable pour la suite,
- Détermination des isothermes d'adsorption : il s'agit de caractériser la situation d'équilibre par l'allure des isothermes et d'estimer le coefficient d'adsorption  $K$  pour comparer l'adsorption de la Deltaméthrine par deux types différents de sols.
- détermination des isothermes de désorption : la réversibilité de l'adsorption est appréciée à l'aide d'une seule désorption.

## Materiels et methodes

### 1. Matière active utilisée

Deltaméthrine utilisé, est connu sous le nom décis expert, est un insecticide de la famille des pyréthrinoïdes de synthèse, il a été sélectionné dans ce travail car il est le plus utilisé au périmètre du Loukkos, se caractérise par son large spectre d'activité sur les insectes nuisibles. Il est également doté d'une excellente persistance d'action, n'est pas mobile dans le sol en raison de sa faible solubilité. Ce produit se lie solidement aux particules de sol, de sorte qu'il affiche très peu de faculté de lessivage.

### 2. Collecte et stockage des échantillons de sols

Des échantillons du sol ont été prélevés sur les 0-30 cm à partir de terres agricoles à deux endroits de la région du Loukkos (sol A et B), après l'élimination des articles divers comme le gravier, le bois mort, les feuilles pourries, etc., les sols ont ensuite été séchés à l'air et passés à travers un tamis de 2 mm afin d'améliorer l'homogénéité des échantillons de sol. Les teneurs en matières organiques des deux sols sont déterminées par la méthode walkley et black (1934). Les valeurs de pH sont mesurées à un rapport sol / eau en utilisant une électrode de verre. L'analyse de la taille des particules de sols a été réalisée par la méthode de la pipette Robinson et la capacité d'échange cationique (CEC) est déterminée par la méthode de l'acétate d'ammonium.

### 3. Expériences d'adsorption et de désorption

L'étude de l'adsorption et de la désorption est réalisée au laboratoire de résidus de pesticides à l'INRA de TANGER par la méthode de batch, le principe de cette méthode, repose sur la détermination d'un coefficient de partage : une quantité de sol est agitée en présence d'une solution aqueuse de la molécule étudiée. La diminution de la concentration de la solution permet de calculer la quantité de produit adsorbé par l'échantillon de sol. En répétant cette opération pour différentes concentrations initiales de la phase aqueuse on peut alors déterminer l'allure de l'isotherme d'adsorption ; le modèle empirique de Freundlich est généralement utilisé pour décrire les isothermes ainsi obtenues.

#### a. Détermination de temps d'équilibre et de la cinétique d'adsorption

Dix grammes de sol sont agités en permanence durant 96 h en présence de 250  $\mu$ l d'une solution aqueuse de décis expert, et de 25 ml de solution de  $\text{CaCl}_2$ . La suspension obtenue est agitée par retournement à une vitesse de 174 tr/min pendant une durée de : 1,2,3,4,5,6,10,22,34,48,72,95, et 96 heures. Les phases solide et liquide sont séparées par centrifugation à 4500tr/min pendant 6 min. Les quantités adsorbées sont calculées par la différence de Concentration entre les surnageants et la concentration initialement appliquée. Deux répétitions sont effectuées pour chaque temps de prélèvement.

#### b. Détermination des isothermes d'adsorption

A partir d'une solution de décis expert 1000 ppm on a préparé des différents concentrations variant de 0.5 à 30 mg/l (0.5, 1, 2, 5, 10,20 ,30mg/l) ensuite est mise en contact avec 10 g de sol, 25ml de  $\text{CaCl}_2$   $10^{-2}$  M dans des tubes de centrifugation. Ces dernières sont maintenues à une température ambiante ( $20\text{ }^\circ\text{C} \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ ) et soumises à une agitation continue par retournement à une vitesse de 174 tr/min pendant 24 heures, puis centrifugés à 4500tr/min pendant 6 min. Trois répétitions sont effectuées pour chacune des 8 concentrations, ainsi chaque isotherme est calculée à partir de 24 points expérimentaux.

#### c. Détermination de la cinétique de désorption

Après la réalisation de l'étape d'adsorption, les surnageants, après centrifugation, sont retirés et remplacés par une solution de  $\text{CaCl}_2$   $10^{-2}$  M. Les sols sont remis en suspension et les tubes sont à nouveau, agités par retournement. Après 1,2 ,3,4,5,6,10,22,34,48,72,95,96 heures d'agitation, les tubes sont centrifugés ( 6min à 174 tr/min ) et la concentration des surnageants est mesurée .deux répétitions sont effectuées.

#### d. Détermination des isothermes de désorption

Une désorption est réalisée à partir des quantités initiales adsorbées pour chaque concentration. Les surnageants obtenus après l'adsorption, sont remplacés par un volume de  $\text{CaCl}_2$   $10^{-2}$  M. Les sols sont remis en suspension et les tubes sont, à nouveau, agités par retournement pendant 24 heures, ensuite centrifugés à 4500 tr/min pendant 6 min. Trois répétitions sont effectuées.

Après l'étape de la centrifugation, les surnageants sont filtrés à l'aide des membranes 0.45  $\mu\text{m}$ . Les filtrats récupérés sont analysés par la chromatographie à haute performance (HPLC) (Shimadzu LC-10ADvp) équipée d'un détecteur UV-visible, d'une colonne Lichrosob  $\text{C}_{18}$  (250mm, 5 $\mu\text{m}$ ). La longueur de détection maximale de Deltaméthrine est 220nm, le débit est de 0.6 ml/min utilisé en mode isocratique, et le volume d'injection est de 20  $\mu\text{l}$ .

### Resultats et discussion

#### 1. Caractérisation physico-chimique

Deux sols de la région du Loukkos ont été sélectionnés pour cette étude. Ces sols sont analysés pour les propriétés physico-chimiques (Tableau 1).

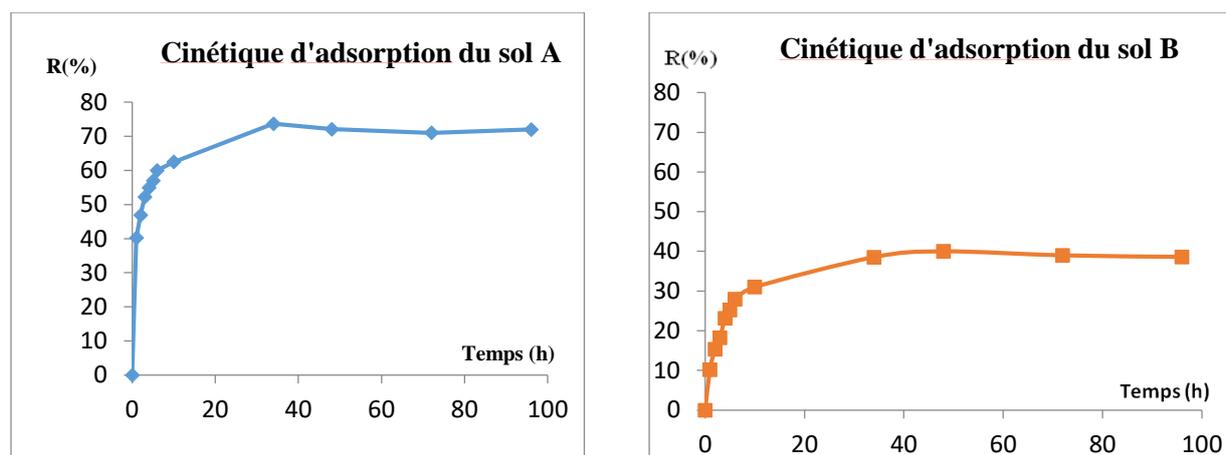
**Tableau 1.** Résultats des analyses physico-chimiques des sols étudiés.

| Paramètres          | Sol A            | Sol B |
|---------------------|------------------|-------|
| Granulométrie       | argile %         | 29.3  |
|                     | limon total %    | 3.1   |
|                     | sable fin %      | 2.9   |
|                     | sable grossier % | 68.0  |
| pH-eau              | 18.0             | 26.0  |
|                     | 7.30             | 7.30  |
| Matière organique % | 1.874            | 0.579 |
| CEC (meq/100g)      | 36               | 28    |

L'analyse granulométrique révèle une texture argileux pour le sol A et une texture sableuse pour le sol B. Le sol A a été considéré comme échangeur de cations (CEC=36 meq/100g). Dawson et al. (1991) ont mis en évidence la contribution de fraction organique et argileuse dans la capacité d'échange cationique (CEC) du sol. Dans ce cas le sol A est riche en argile (teneur argile=29,3%) et contient une quantité de MO > quantité de MO de sol B.

#### 2. Adsorption

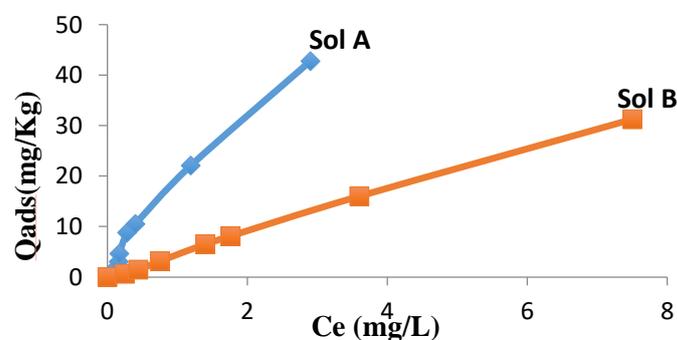
##### a. Détermination de temps d'équilibre et de la cinétique d'adsorption



**Figure 1.** Cinétique de l'adsorption de la Deltaméthrine dans les deux types de sol

Pour les deux types de sols, 24 h de contact sol-pesticide sont suffisantes pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Le sol A adsorbe plus de 70% de la quantité de Deltaméthrine, par contre le sol B retient faiblement la Deltaméthrine, avec un taux de rétention à l'équilibre d'environ 40%. Ces résultats montrent que l'argile joue un rôle fondamental dans la rétention de l'insecticide ainsi que la matière organique; plus le sol est riche en argile et en MO, plus la proportion de la Deltaméthrine retenue est importante.

### b. Isothermes d'adsorption



**Figure 2.** Isotherme d'adsorption de deux sols

Les isothermes d'adsorption des deux types de sol montrent qu'elles sont correctement décrites par le modèle de Freundlich. Les valeurs de  $K_d$  obtenues montrent que l'affinité de la Deltaméthrine pour le sol A est très supérieure à son affinité par rapport au sol B. le sol A est donc un bon adsorbant grâce à sa forte teneur en argile et en MO ( $K_d = 14,48 \text{ L./Kg}$ ).

En revanche, l'adsorption de la Deltaméthrine sur le sol B présente un comportement nettement plus hystérique et donc une adsorption plus réversible. Les valeurs de  $n_f$  pour le sol B ( $n_f=0,9401$ ) est très proche à 1, déterminant que l'adsorption de la Deltaméthrine est presque linéaire. Ceci signifie que la quantité adsorbée est directement proportionnelle à la concentration de la solution à l'équilibre. Alors que pour le sol A,  $n_f > 1$  traduisant une adsorption non linéaire. Ceci signifie que la concentration devient légèrement difficile avec l'augmentation de la concentration de la substance.

### 3. Désorption

#### a. Cinétique de désorption

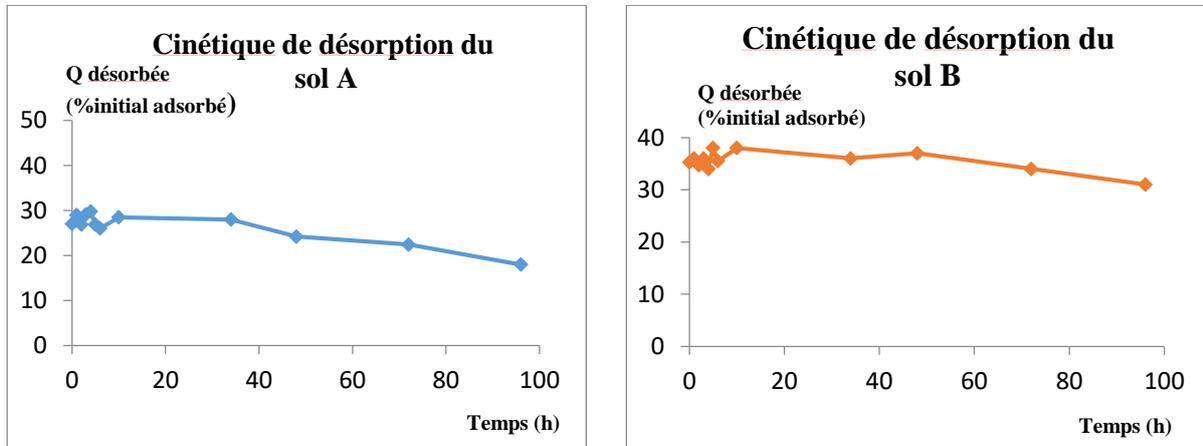


Figure 3. Cinétique de désorption de la Deltaméthrine dans les deux sols

Les résultats montrent que les quantités de la Deltaméthrine désorbées en solution augmentent en fonction de la durée de désorption jusqu'au 16 h pour les deux types de sol. Ces temps de désorption semblent optimaux et permettent de libérer le maximum de la Deltaméthrine en solution. Au-delà de cette durée de temps, les quantités désorbées diminuent à cause des types des liaisons chimiques formés entre les particules de sol.

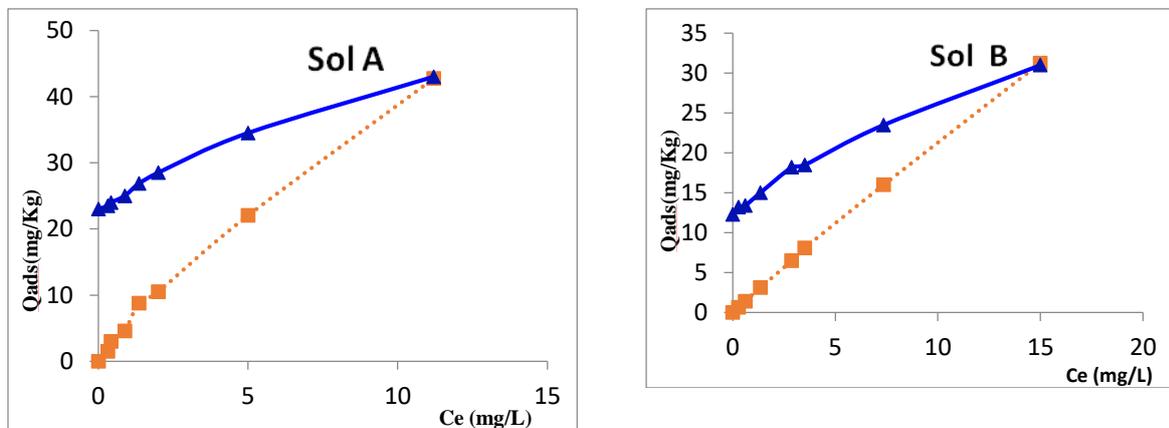


Figure 4. Isotherme de désorption de deux sols

L'équation de Freundlich a été utilisée pour modéliser les isothermes de désorption de la Deltaméthrine. L'examen de la variation de l'indice HI, montre que le sol B présente le plus faible degré d'hystérésis, ce qui traduit une adsorption irréversible.

### Conclusion

L'adsorption de la Deltaméthrine sur les sols A et B a été décrite par le Modèle de Freundlich, les propriétés et la composition du sol ont eu des influences importantes sur l'adsorption de Deltaméthrine dans les sols. Alors le sol argileux A présente une affinité

élevée pour la Deltaméthrine, Par contre le sol sableux B est caractérisé par une capacité d'adsorption faible. Cela implique que la Deltaméthrine présente un risque élevé à se retrouver dans les eaux souterraines lorsqu'il est appliqué sur un sol sableux, ce qui nécessite une gestion durable et surveillée concernant l'utilisation de cet insecticide.

## Références

- [1] Ahangar, A.G., Smernik, R.J., Kookana, R.S. et Chittleborough, D.J. Separating the effects of organic matter-mineral interactions and organic matter chemistry on the sorption of diuron and phenanthrene. *Chemosphere*, 72, 886-890, 2008a.
- [2] ANSES : Avis de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail relatif à une demande d'extension d'usage majeur de la préparation PROTEUS à base de la deltaméthrine et de thiaclopride, de la société Bayer SAS.
- [3] Ariaz-Estevez, M., Lopez-Periago, E., Martinez-Carballo, E., Simal-Gandara, J., Mejuto, J. et Garcia-Rio, L. The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agric. Ecosyst. Environ.*, 123, 247-260, 2008.
- [4] Bailey, G.W. and White, J.L. Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implication concerning pesticide bioactivity. *J. Agric. Food Chem.*, 12, 324-332, 1964.
- [5] Bailey, G.W. and White, J.L. Factors influencing the adsorption, desorption and movement of pesticides in soil. *Residue Rev.*, 33, 29-92, 1970.
- [6] Benicha. M. Détermination Spatio-temporelle de la contamination de la nappe de Rmel par les pesticides, 2011
- [7] Barriuso.E., calvet r., shiavon m., soulas G. Les pesticides et les polluants organiques du sol transformation et dissipation. Numéro spécial du forum : le sol, un patrimoine menacé, Paris. *Etudes et gestion des sols*, p279-296,1996.
- [8] Barriuso. E ; Soulas G; Schiavon.M; Rétenion et dégradation des pesticides dans les sols, *Hydrogéologie 1*( 2000) 49-56.
- [9] Beck, A.J. et Jones, K.C. The effect of particle size, organic matter content, crop residues and dissolved organic matter on the sorption kinetics of atrazine and isoproturon by clay soil. *Chemosphere*, 32, 2345-2358,1996.
- [10] Benicha. M. Détermination Spatio-temporelle de la contamination de la nappe de Rmel par les pesticides, 2011.
- [11] Benicha M., Rachid Mrabet, et Amina Azmani .Devenir du carbofuran-<sup>14</sup> c dans la betterave à sucre en conditions naturelles, 7ème Congrès de l'AMPP, 26-27Mai, IAV H2, 2010.
- [12] Benicha. M. Détermination Spatio-temporelle de la contamination de la nappe de Rmel par les pesticides, 2011.
- [13] Benoit, P. et Preston, C.M. Transformation and binding of <sup>13</sup>C and <sup>14</sup>C-labelled atrazine in relation to straw decomposition to soil. *Eur. J. Soil Sci.*, 51, 43-54, 2000.
- [14] Beulke, S., Brown, C.D., Fryer, C.J. et Van Beinum, W. Influence of kinetic sorption and diffusion on pesticide movement through aggregated soils. *Chemosphere*, 57, 481- 490, 2004.
- [15] Boivin, A., Cherrier, R. and Schiavon, M. A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. *Chemosphere*, 61, 668-676, 2005a.
- [16] Dawson et al. The How and Why of What Went Where in Apparent Motion: Modeling Solutions to the Motion Correspondence Problem. (1991).

- [17] DPVCTRF. Direction de la Protection des Végétaux, du Contrôle Technique et de la Répression des Fraudes .Rabat, 1999.