

**CONTRIBUTION A L'EVALUATION DU POUVOIR CALORIFIQUE INFERIEUR
DU DECHET MODELE DES PAYS EN DEVELOPPEMENT : CAS DE LA
FRACTION COMBUSTIBLE DES ORDURES MENAGERES (OM) DU BURKINA
FASO.**

**CONTRIBUTION TO THE ASSESSMENT OF THE LOWER HEATING VALUE OF
THE WASTE MODEL OF DEVELOPING COUNTRIES: CASE STUDY OF THE
COMBUSTIBLE FRACTION OF HOUSEHOLD WASTE IN BURKINA FASO.**

**HAMIDOU S^{1*}, NZIHOU J F², BOUDA M³, ROGAUME T⁴, KOULIDIATI J³, SEGDA
B. G³.**

¹Université Catholique de l'Afrique de l'Ouest (UCAO) ; Unité Universitaire à Bobo-Dioulasso (UUB).

²Ecole Normale Supérieure/Université de Koudougou, 01 BP 376 Koudougou 01. Burkina Faso.

³Laboratoire de Physique et Chimie de l'Environnement /Université de Ouagadougou. 03 BP 7021 Ouagadougou 03. Burkina Faso

⁴Laboratoire de Combustion et de Détonique Université de Poitiers, UPR 9028, Téléport 2 - 1 Avenue Clément ADER, B P 40109 - 86961 FUTUROSCOPE Cedex France.

*Auteur correspondant :

HAMIDOU S, Université Catholique de l'Afrique de l'Ouest (UCAO) - Unité Universitaire à Bobo-Dioulasso (UCAO-UUB), 01 BP 1052 Bobo 01-Tél. (00226) 20 97 16 85 /20 97 57 67 / 20 97 23 06, email : h_salou@yahoo.fr

Résumé : Dans cette étude nous présentons une caractérisation des ordures ménagères de la ville de Ouagadougou. Les périodes de collectes des échantillons sur le terrain ont été choisies sur deux années consécutives afin de couvrir les deux saisons humides et sèches existantes au Burkina Faso ainsi que dans la plupart des pays sahéliens.

Du fait de la composition très hétérogène des déchets, nous avons dû recourir à des méthodes statistiques, en l'occurrence la caractérisation qui nous donne un modèle de la fraction combustible des déchets ménagers de la ville de Ouagadougou. Avec ce modèle, nous avons un outil nous assurant de la reproductibilité des expériences en laboratoire avec des coûts plus acceptables que ne le permettraient des manipulations directes sur les installations industrielles. Le modèle mis en place montre que la fraction combustible des déchets ménagers de la ville de

Ouagadougou sont constitués de 54% de bois, 24% de carton et 22% de plastique.

Tezanou et al. (2003) et Hamidou (2005) avaient établi que de par leurs paramètres de combustion, les déchets de la ville de Ouagadougou sont incinérables. La présente étude nous a également permis de pousser l'évaluation du pouvoir calorifique inférieur (PCI) des déchets, afin de mieux appréhender leur potentiel énergétique.

Mots clés : PCI, déchet modèle, combustion, pays sahéliens.

Abstract: In this study we present a characterization of household waste of the town of Ouagadougou. Field samples collections periods were selected in two consecutive years to cover both wet and dry seasons known in Burkina Faso as well in most sahelian countries.

Due to the heterogeneous composition of the waste, we had used statistical methods, namely the characterization that gives us a model of the combustible fraction of the

waste. With this model we have a tool that ensure the reproducibility of laboratory experiments with more acceptable costs than would be possible through direct manipulations in industrial facilities. The model developed shows that the waste composition of the city of Ouagadougou is 54 % of wood, 24 % of cardboard and 22 % of plastic.

Tezanou et al. (2003) and Hamidou (2005) have demonstrated that due to their combustion parameters, Ouagadougou's household waste can be incinerated. In this study we have furthered the evaluation of these wastes calorific value in order to better simulate their potential energy.

Keywords: Calorific value (NCV), model waste, combustion, sahelian countries.

Introduction

Le problème de la gestion des déchets ne s'est posé avec acuité que récemment, suite à la montée fulgurante de la production industrielle et le développement des centres urbains (corollaire de la croissance démographique). Il n'y a pas si longtemps, presque tout pouvait être récupéré et les composés organiques recyclés naturellement, et la planète était "propre". Les seuls déchets ultimes étaient les rebuts de la métallurgie (Maes, 1992).

Aujourd'hui, l'essor de la chimie de synthèse, des biotechnologies et nos exigences en biens de consommation ont eu pour conséquences les changements de la nature, de la qualité et la génération d'importantes quantités de déchets. L'élimination des déchets nécessite dès lors de nouvelles approches de gestion. Cette vision s'est traduite par le développement de technologies de plus en plus performantes de traitement qui prennent en compte la croissance des populations, les concentrations des déchets, les préoccupations environnementales et le développement durable. Dans les pays en développement (PED), la production des déchets urbains a augmenté ces dernières décennies avec le changement des modes de vie et l'augmentation très rapide de la population dans les grandes villes. Ces déchets posent un problème

environnemental très préoccupant. Les mécanismes et systèmes de leur gestion sont pratiquement inexistantes. Ainsi dans certaines capitales africaines, moins de 30% des déchets sont évacués. En effet, les rues de ces villes offrent un spectacle désolant causé par les immondices dispersées en tous lieux, en attente des «mères» salvatrices que sont les municipalités. Une attente aussi prolongée (sinon définitive!), car ne disposant pas de politique et suffisamment de moyens pour y faire face. Il faut néanmoins souligner que cette situation est en plus aggravée par l'attitude des populations elles-mêmes, qui n'ont pas le réflexe du « jeter utile » et qui continuent à en déverser davantage. Jusqu'au seuil de l'an 1990, il n'existait presque pas de stratégies nationales en matière d'assainissement pour ces villes, car les priorités sont attribuées à d'autres secteurs de développement tels que la lutte contre la désertification, la recherche de la sécurité alimentaire. La récupération et la destruction des ordures ménagères, notamment les détritiques de végétaux, les emballages en papier, bois, carton, matières synthétiques..., posent ainsi d'énormes problèmes. Il était courant de procéder à l'épandage des déchets ménagers sur des décharges, hors des agglomérations urbaines. Mais cette opération même si elle est bien conduite ne saurait être satisfaisante parce qu'elle

engendre une pollution de l'air (odeurs, gaz...), du sol (surface, sous-sol...) et la prolifération d'insectes, de petits rongeurs... Cette situation est liée au fait que les décharges n'avaient jamais fait l'objet d'études (étude d'impact environnemental, étude intégrée à des plans d'urbanisme...) permettant leur exploitation rationnelle. Il faut en outre ajouter le brûlage des ordures auquel s'adonnent les populations au cours des opérations collectives d'assainissement qui dégage un panache de fumées (contenant de gaz toxiques) dans l'atmosphère, source d'innombrables maladies (respiratoires, hypoxémie...). Toutes choses qui concourent à porter préjudice à la santé de l'Homme et de l'environnement.

Malgré l'éventail des textes juridiques et des acteurs s'investissant sur les questions des déchets et de l'environnement, il n'en demeure pas moins que la situation sanitaire de villes des PED reste précaire. Il ressort en effet des bilans réalisés en 2001, qu'aucune de ces villes n'avait atteint un taux de collecte de 50%. En effet, il a été enregistré les taux suivants : Bamako

47% (Diakite, 2002), Cotonou 30% (Lanmafaankpotin, 2002), Ouagadougou 20% (STM, 2003) et Niamey 47% (Gamatche, 2002). En plus du fait de la vétusté des matériels de manutention des déchets utilisés par ces communes, ces taux seraient en baisse actuellement.

La gestion des déchets est devenue, de nos jours, une question centrale du développement durable qui mobilise plusieurs acteurs et décideurs politiques. Une gestion efficiente et efficace passe par une caractérisation de l'existant et une bonne politique de collecte. C'est dans cette optique que deux campagnes de caractérisation (saison sèche et saison humide) des déchets urbains de la ville de Ouagadougou ont été menées en vue d'impulser une politique de gestion et de traitement de ces déchets - *Figure 1* - (Proust, 2001, Tezanou et al., 2003). Ces campagnes ont été conduites selon la Méthode DE Caractérisation des Ordures Ménagères (MODECOM) proposée par l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie – ADEME – (ADEME, 1997).

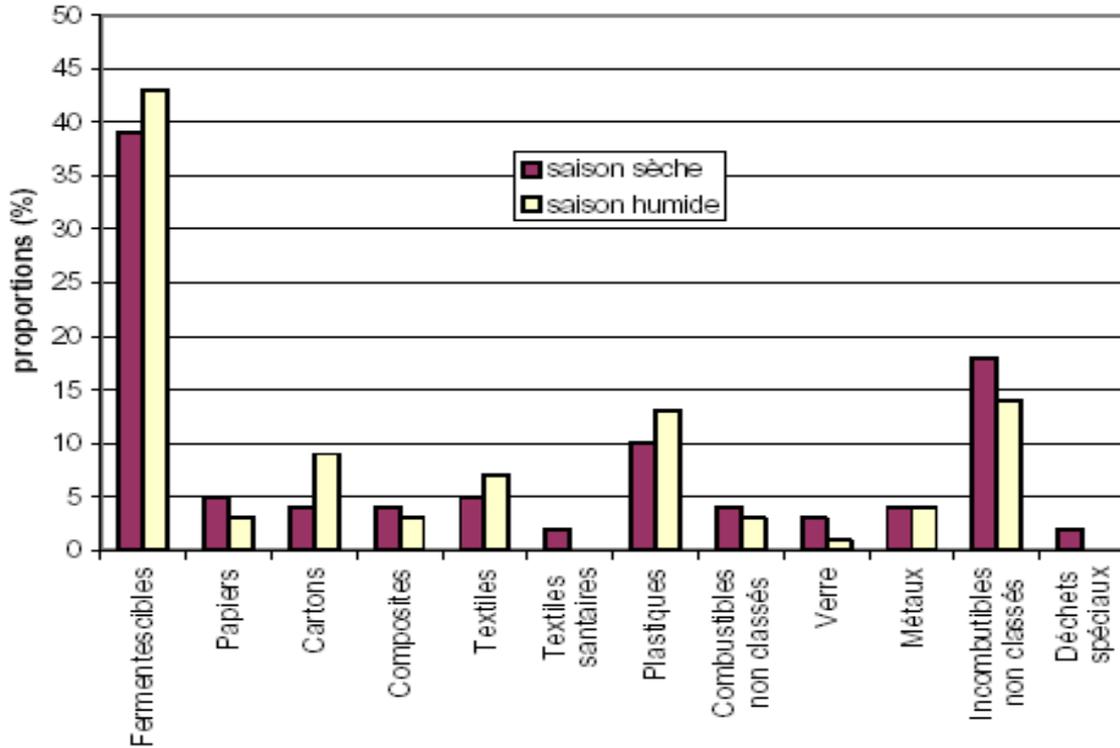


Figure 1 : Proportions des catégories des OM de la ville de Ouagadougou

« Parmi les différentes techniques de traitement des déchets (stockage, compostage, incinération, pyrolyse, méthanisation...), l'incinération se révèle une des plus pertinente et performante et apparaît le plus souvent comme incontournable » (Nzihou et al., 2008). En effet, outre le fait qu'elle permette une forte réduction des déchets : jusqu'à 70 % de leur masse et 90% de leur volume, elle permet la destruction des germes pathogènes et dangereux (Maes, 1992). Toutefois, de par ses caractéristiques, l'incinération ne s'applique qu'à des déchets respectant certaines propriétés, telles que : le taux d'humidité (< 50 %), le taux d'inertes (< 60 %), le taux de fraction combustible (> 25 %) et un Pouvoir

Calorifique Inférieur (PCI) suffisamment élevé.

Cette étude se propose, à partir de la caractérisation des ordures de la ville de Ouagadougou, de compléter la mise en place du déchet modèle de la fraction combustible des ordures ménagères de cette ville proposé par Nzihou et al. (2008). En outre, elle se propose d'améliorer la méthode de la détermination du PCI que ces auteurs avaient utilisée.

Mais compte tenu de l'hétérogénéité des déchets et le besoin de reproductibilité des expériences, un déchet modèle représentatif a été mis en place sur la base des différentes campagnes de caractérisation. La présente étude s'articule

comme suit : après l'introduction, une présentation des matériels et méthode utilisés est faite. Ensuite viennent les résultats et discussions, puis enfin la conclusion.

- **Matériels et méthodes**

Dans l'objectif de bien conduire notre étude, un dispositif expérimental a été mis au point et instrumenté. Il a été mis au point par EQUADOR au profit du Laboratoire de Combustion et Détonique (LCD) de l'université de Poitiers, France. Le dispositif comprend essentiellement : un four cylindrique entourée d'un réservoir de capacité de 52 litres d'eau (chaudière) ; un circuit d'alimentation en eau commandé par un moteur ; une cheminée couplée à un extracteur de débit moyen de $25 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Cinq (05) thermocouples de type K ont été fixés à différents points de mesures (*Figure 2*), pour le suivi de l'évolution des températures. Ces prises de températures

sont connectées, via un boîtier centralisateur, à un micro-ordinateur d'acquisition de donnée de type (PC) par des câbles de compensation DASTC. Un analyseur de gaz de type Testotherm350TM, connecté via un bus RS232 au micro-ordinateur permet d'avoir en temps réel la température des fumées et la teneur en dioxygène. Un programme d'acquisition des températures et la teneur des fumées a été développé à l'aide du logiciel TESTPOINT et implémenté sur le PC. L'acquisition des données est lancée environ quatre (4) minutes avant l'amorçage de la combustion, cela permet de noter la teneur du dioxygène dans le foyer. La fin de la combustion est déterminée par la stabilisation de la teneur en dioxygène à sa valeur au départ. L'acquisition est arrêtée dès que la teneur en dioxygène se stabilise et les données sont enregistrées dans un fichier type Excel.

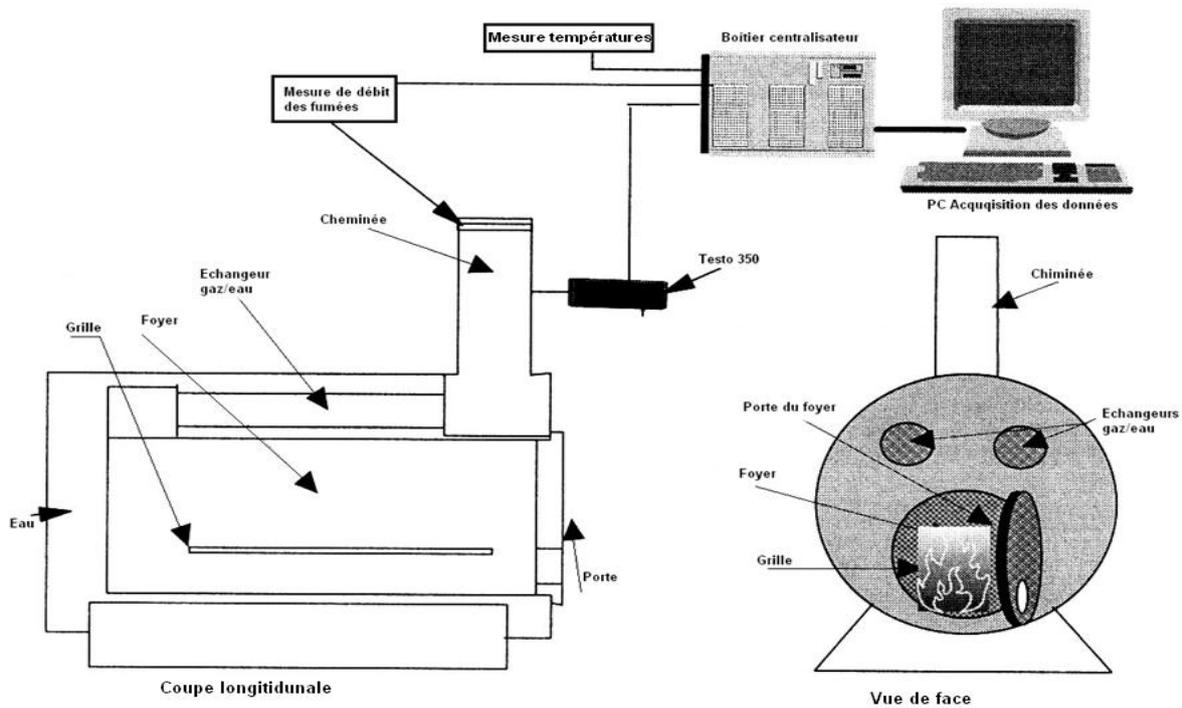


Figure 2 : Dispositif de mesure du Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI)

• **Déchet modèle**

Un déchet modèle est une représentation simplifiée du point de vue chimique des caractéristiques des composants des déchets bruts des poubelles. La nécessité de choisir un déchet modèle pour les besoins expérimentaux en laboratoire s'avère importante à cause de la nature très hétéroclite du contenu des poubelles et du fait d'un manque de collecte sélective des déchets à la source. Notons simplement que ce déchet modèle est composé de bois, de carton et de plastique. La fraction de plastique est, soit en Polyéthylène téréphtalate (PET) ou en Polypropylène (PP). Le plastique en PET provient de bouteilles d'eau minérale et est découpé en petits carrés (~ 30×30 mm²) et rectangles (~ 15×18 mm²) ou simplement déchiqueté

en morceaux. Le PP provient de l'usine FASOPLAST et se trouve sous forme de granulés. Ce choix est motivé d'une part par les quantités de produits à base de PP mis sur le marché par la plus grande usine locale de plasturgie, FASOPLAST et d'autre part par le fait que la majeure partie des bouteilles de conditionnement d'eau minérale sont en PET. Le bois utilisé est sous forme de copeaux, le carton est exempt d'encre et découpé en petits rectangles (~ 30×35 mm²).

• **Formulation mathématique du principe de détermination du PCI**

• **Bilan énergétique**

De façon générale, le principe de la conservation de l'énergie dans le dispositif se traduit symboliquement par :

Combustible x PCI + Air x ΔH_A = Fumée x ΔH_F + Cendres x ΔH_C + Pertes thermiques + Pertes imbrulés. (1)

Où ΔH_i représente l'enthalpie du composé correspondant. Cette relation se traduit par l'équation de bilan énergétique :

$$Q_c = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 + Q_6 \quad (2)$$

Où Q_c est la quantité de chaleur contenue dans le combustible ; Q_1 la quantité de chaleur absorbée par l'eau ; Q_2 la quantité de chaleur perdue dans les fumées (gaz + air) ; Q_3 la quantité de chaleur perdue dans les imbrulés combustibles ; Q_4 la quantité de chaleur perdue dans les solides imbrulés (cendres et cendres volantes) ; Q_5 la quantité de chaleur perdue par les parois et Q_6 la quantité de chaleur perdue dans les résidus solides. Ainsi pour une masse M de combustible introduit dans le four, son Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) est donné par la relation (3) :

$$PCI = \frac{Q_c}{M} \quad (3)$$

Dans la suite du document nous exposons les détails de calcul pour chaque quantité de chaleur.

- **Expressions mathématiques des échanges de chaleur**
- **Chaleur absorbée par l'eau**

L'eau du réservoir circulant en circuit fermé, il a été installé deux prises de températures l'une à l'entrée et l'autre à la

sortie du circuit ($T_{eau,A}; T_{eau,B}$). Ainsi les températures initiales et finales sont données respectivement par : $T_{in} = (T_{eau,A1} + T_{eau,B1})/2$; $T_{fin} = (T_{eau,A2} + T_{eau,B2})/2$. La chaleur reçue par l'eau contenue dans le réservoir est déterminée par l'expression suivante :

$$Q_1 = \sum (m \cdot C_e \cdot \Delta T) \quad (4)$$

Où $\Delta T = T_{fin} - T_{in}$ est le gradient de température entre l'état final et initial, m représente la masse de l'eau dans le réservoir (52 litres soit environ 52kg) ; C_e est la chaleur massique de l'eau ($C_e = 4,1868 \text{ kJ/kg.K}$).

- **Chaleur perdue par les fumées (les gaz brulés plus l'air)**

La chaleur perdue par les fumées est calculée à chaque pas de temps en tenant compte du volume et de la composition des fumées ainsi que de l'air.

L'équation (5) suivante donne l'expression mathématique de cette chaleur :

$$Q_2 = \sum (C_p(t) \times V_F \times T_F(t) \times \Delta t) - C_{p,air} \times V_{air} \times T_a \quad (5)$$

Où $C_p(t)$ est la chaleur spécifique du gaz rejeté à l'instant t (CO, CO₂, O₂, SO₂, NO...) ; $T_F(t)$ est la température des fumées à l'instant t ; V_F le débit volumique des fumées ; $C_{p,air}$ la chaleur spécifique de l'air ; V_{air} est le volume molaire de l'air et T_a la température ambiante.

• **Chaleur perdue par les imbrûlés combustibles**

Cette quantité de chaleur est fonction des chaleurs de combustion et des fractions volumiques des différents gaz. En général ces fractions volumiques sont ramenées à celle du monoxyde de carbone (CO). Ainsi, ces pertes se ramènent à celle de la combustion incomplète. Ainsi l'expression (6) suivante est utilisée pour déterminer cette chaleur :

$$Q_3 = \sum (12644 \times V_{CO} + 10862 \times V_{H_2} + 35797 \times V_{CH_4}) \times V_F \times \frac{T_0}{T_F} \quad (6)$$

Où : $T_0 = 273,16$ K ; V_F : débit volumique des fumées. Les constantes 12644 ; 10862 et 35797 correspondent respectivement aux chaleurs de combustion de CO, H₂ et CH₄ exprimées en kJ/Nm³ ; V_{CO} , V_{H_2} et V_{CH_4} représentent les fractions volumiques des différents gaz.

• **Chaleur perdue par les solides (cendres) imbrûlés**

Cette chaleur, qui est fonction des caractéristiques des solides imbrûlés, est donnée par l'expression (7) :

$$Q_4 = m_c \times C_p \times T_c \quad (7)$$

Où C_p : chaleur spécifique des cendres ($C_p = 0,8$ kJ/kg K) ; m_c est la masse des cendres et T_c la température des cendres en fin de combustion.

• **Chaleur perdue par les parois**

Les pertes par les parois et la porte du four, essentiellement dues au rayonnement, sont déterminées selon la loi de Stefan-Boltzmann par la formule (8) suivante :

$$Q_5 = \sum \{ \varepsilon_p \times \sigma \times F_p \times (T_p^4 - T_a^4) \times \Delta t \} \quad (8)$$

Où : $\varepsilon_{pA} \cdot \sigma \cdot F_{pA} = 2,2111 \cdot 10^{-7}$;
 $\varepsilon_{pB} \cdot \sigma \cdot F_{pB} = 2,222 \cdot 10^{-8}$; $\varepsilon_{porte} \cdot \sigma \cdot F_{porte} = 1,3951 \cdot 10^{-8}$; T_p est la température de la paroi (ou porte) ; T_a : température ambiante et Δt le temps d'acquisition des données.

• **Chaleur perdue dans les résidus solides**

La quantité de chaleur perdue par les résidus solides est estimée à partir de l'expression (9) ci-dessous :

$$Q_6 = Q_{sol} + Q_{vol} \quad (9)$$

Où $Q_{vol} = 10\% Q_3$ (estimation) et $Q_{sol} = 4,1868 \times PCI_{coke} \times 15\% M \times Ay$ avec $PCI_{coke} = 7800$ kcal/kg ; M la masse de combustible et Ay la proportion d'imbrûlés.

En définitive, l'évaluation de la quantité de chaleur totale est faite en négligeant les contributions Q_3 (imbrûlés pris en compte dans les fumées), Q_4 (masse des cendres négligeable) et Q_5 ($T_p \approx T_a$). Seules sont prises en compte les quantités Q_1 et Q_2 conduisant respectivement au calcul de PCI_1 et PCI_2 , donnés dans le *tableau II* ci-après.

• **Résultats et discussions**

• **Constitution du déchet modèle**

La constitution du déchet est basée sur les résultats des deux campagnes de caractérisation des OM menées en 2001 et 2002 à Ouagadougou (Proust, 2001 ; Tézanou, 2003). Le déchet modèle ne prend en compte que la fraction combustible des déchets de cette ville. Les hypothèses suivantes (Tezanou, 2003 ; Hamidou, 2005) ont permis de définir le déchet modèle:

- Les déchets fermentescibles sont assimilés au bois ;
- Les Cartons, Papiers, Textiles et textiles sanitaires sont assimilés au carton ;
- Les Plastiques et déchets spéciaux sont assimilés au plastique ;

- Les Combustibles non classés sont assimilés à 50 % au bois et 50 % au plastique ;
- Les Composites sont assimilés à 50 % au plastique et 50 % au carton.

Sur la base de ces hypothèses et des résultats des deux campagnes de caractérisation, le déchet modèle de la ville de Ouagadougou est composé de 54 % de bois ; 24 % de carton et 22 % de plastique. Suite aux similitudes des caractéristiques des déchets de plusieurs villes de Pays En Développement (PED), ce déchet modèle peut être choisi comme déchet représentatif de ceux des PED (Hamidou, 2005). Le *tableau I* donne les valeurs des paramètres de combustion des déchets ménagers de la ville de Ouagadougou.

Tableau I : Paramètres de combustion des OM de la ville de Ouagadougou

Saisons	Sèche		Humide	
	Sans les fines	Avec les fines	Sans les fines	Avec fines
Fraction combustible (%)	60	31	45	28
Fraction inertes (%)	24	60	16	48
Teneur en eau (%)	16	9	39	24

• **Résultats des mesures du pouvoir calorifique inférieur (PCI) et discussions**

La connaissance du PCI des déchets est importante car elle est l'un des paramètres déterminant l'incinérabilité de ces derniers. Afin d'atteindre l'objectif fixé, cinq (5)

mesures du PCI du déchet modèle ont été effectuées. Les masses du combustible (déchet modèle) utilisées sont : 300, 350, 400, 450 et 500 g. La procédure suivante a été suivie pour chacun des essais :

- mesure de la masse du combustible à l'aide d'une balance de précision,

- lancement de l'acquisition sur l'ordinateur de type (PC),
- réglage du débit d'air,
- allumage du combustible et fermeture de la porte,
- attente de la stabilisation des températures de l'eau.

L'expérience est terminée quand la température des fumées retombe à une valeur proche de celle de l'eau circulant en circuit fermé dans le dispositif. Avant de recommencer un autre essai, le four est refroidit à l'air libre jusqu'à ce que les thermocouples indiquent des températures voisines de l'état initial. Cela permet d'avoir une reproductivité des essais. Cinq (5) mesures ont été faites pour la détermination des PCI_1 et PCI_2 .

Le *tableau II* présente les résultats des différentes mesures, où PCI_1 et PCI_2

représentent les contributions des quantités de chaleurs Q_1 et Q_2 . Il ressort que le PCI du déchet modèle est la somme algébrique des PCI_1 et PCI_2 . Le pouvoir calorifique inférieur moyen (PCI_{moyen}) noté simplement PCI obtenu est de l'ordre de $20,22 \pm 4,45 MJ.kg^{-1}$. La valeur obtenue est nettement supérieur à celle déterminée précédemment par Nzihou et al. (2008). En effet, dans leur étude, ils avaient obtenu comme PCI : $15,3 \pm 4,4 MJ.kg^{-1}$, en estimant la contribution des fumées sans faire usage de l'extracteur. La présente étude donne une valeur plus élevée traduisant la prise en compte du débit volumique réel des fumées $V_F(t)$ dans la formule de calcul du PCI relative aux pertes de chaleurs dues aux fumées. On constate que ces pertes constituent environ le quart du PCI que nous avons trouvé, comparativement à celui obtenu par Nzihou et al. (2008).

Tableau II : Valeurs expérimentales du Pouvoir Calorifique Inférieur du déchet modèle.

Masse du déchet (g)	300	350	400	450	500
PCI_1 (kJ.kg ⁻¹)	13 176	14 846	17 577	18 058	19 781
PCI_2 (kJ.kg ⁻¹)	2 596	2 817	4 581	3 318	4 363
$PCI = PCI_1 + PCI_2$ (kJ.kg ⁻¹)	15 772	17 663	21 376	22 158	24 127

Par ailleurs le PCI des ordures ménagères de la ville de Nouakchott donné par Aloueimine (2006) est de 2 652 kcal.kg⁻¹, soit 11,085 MJ.kg⁻¹. Il est plus faible que celui trouvé dans notre étude, mais est plus réaliste car tenant compte de l'humidité

des ordures ménagères qui diminue le PCI. En effet, comme le mentionne ADEME (2002), le PCI du bois combustible par exemple varie proportionnellement au taux d'humidité et passe de 18 MJ.kg⁻¹ (5% de

taux d'humidité) à $9,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$ (45% de taux d'humidité).

Par contre notre estimation est faite sur la fraction combustible des déchets ménagers avec une humidité très faible (moins de 10%) : cela donne un PCI théorique plus élevé.

Notons enfin que le PCI peut être déterminé par plusieurs autres méthodes. On peut par exemple calculer le pouvoir calorifique supérieur (PCS) avec une bombe calorimétrique (Diop, 1988 ; ADEME, 2002) et en déduire le PCI. L'obstacle à notre niveau pour utiliser une telle méthode se trouve être le manque de bombe calorimétrique.

D'autres méthodes de calcul du PCI font appel à des formules basées sur la composition élémentaire des déchets calculée sur sec (Cooper et al., 1999 ; Abu-Qudais et Abu-Qudais, 2000, Kathiaravale et al. ; ADEME, 2002) ou empiriques donnant lieu à autant de méthodes de calcul du PCI indirect (ADEME, 2002 ; Dong et al., 2003 ; Wilson et al., 2001). L'analyse élémentaire des déchets demande quelques dispositifs non encore disponibles à notre niveau.

Il semble avoir une bonne corrélation linéaire ($r = 0,98$) entre le PCI et la masse de déchets. La *figure 3* donne une illustration de l'évolution du PCI en fonction de la masse de déchets brûlés.

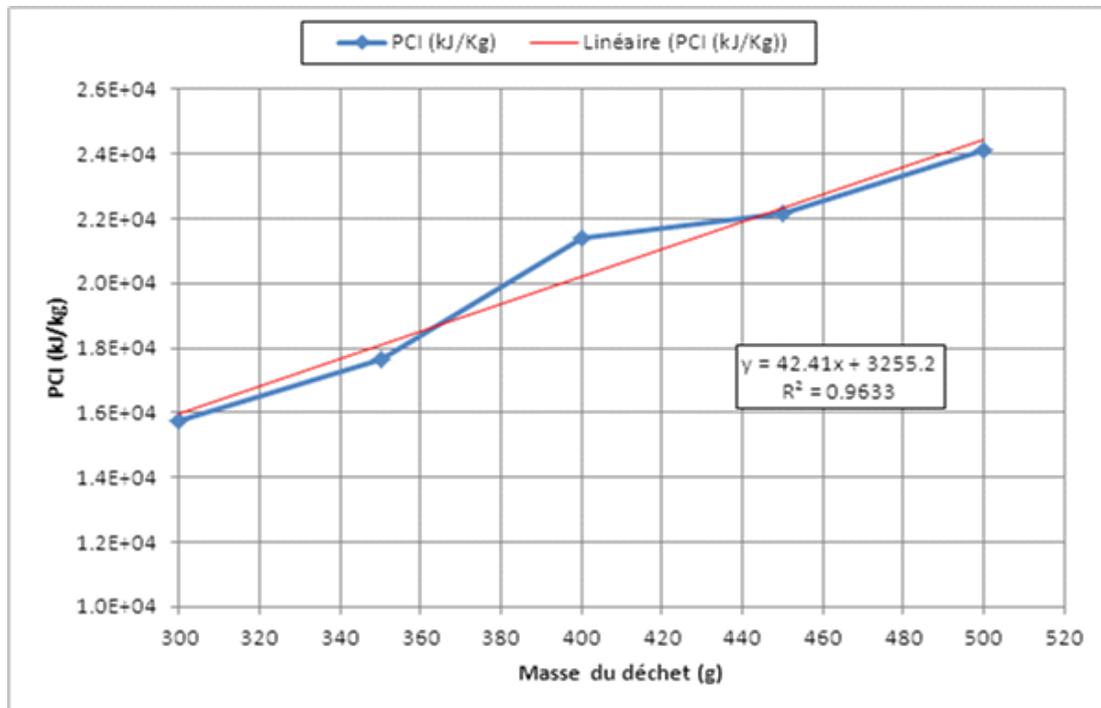


Figure 3 : Évolution du PCI en fonction de la masse de déchet.

Cette variation du PCI observée sur la *figure 3* un peu sensible demande une

explication. En nous reportant au schéma de la *figure 2*, on voit que la grille sur laquelle repose les déchets (le combustible)

est posé au bas d'un cylindre l'entourant. Il se présente deux situations extrêmes :

- Si la charge du combustible est très petite, on a une petite flamme sur la grille tout au bas du cylindre, le rayonnement atteint bien la face inférieure du cylindre proche de 10 cm environ, mais la face supérieure est située trop loin à plus de 90cm (l'énergie rayonnante varie proportionnellement à l'inverse du carré de la distance à la source rayonnante) au carré de la distance. Au niveau des échangeurs fumées/eau, le débit volumétrique des fumées est faible. Le contact fumées/tubes d'eau est « lâche » et une partie des fumées est évacuée par l'extracteur des fumées sans céder leur chaleur à l'eau.
- Si la charge est très grande on a une grande flamme qui atteint même directement la paroi supérieure du cylindre. Nous avons observée une évaporation de l'eau pour des charges de combustibles supérieures à 500g. Les mesures avec charges de 550g n'ont pas été prises en compte ici car il y a des changements de phase (eau/vapeur d'eau) non prévues par le constructeur du dispositif.

De par sa conception, le dispositif de mesure du PCI a besoin de charges combustibles ni trop faibles (ce qui

reviendrait à chauffer une casserole d'eau avec un petit briquet : peu efficace), ni trop grandes (il ya évaporation de l'eau : dispositif hors limite d'utilisation). L'idéal est donc de faire les mesures avec des masses de combustible variant autour 400g et ne pas trop s'en éloigner. Il en résulte qu'une masse de combustible trop faible donne une valeur du PCI sous-estimée, tandis qu'une masse de combustible donne une valeur surestimée du PCI.

Ce résultat laisse entrevoir une possibilité d'établissement d'un formalisme mathématique linéaire entre le PCI et la masse de déchets. Toutefois avant de tirer une telle conclusion, des études plus poussées doivent être faites afin de cerner encore mieux le sujet. En effet, la taille du combustible (génération importante de cendres), la prise en compte des échanges de chaleurs au niveau des parois ainsi que les contributions d'imbrulés gazeux pourraient influencer la détermination de la valeur du PCI. Toutefois, les résultats obtenus laissent entrevoir que les ordures ménagères de la ville de Ouagadougou possèdent un potentiel énergétique suffisant.

D'après Alouemine (2006), « dans la majorité de Pays en Développement, le PCI moyen est de l'ordre de $4,18 \text{ MJ.kg}^{-1}$ », alors que les déchets ne peuvent être incinérés sans apport extérieur d'énergie

que si leur PCI est supérieur à 5,016 MJ.kg⁻¹ (Ngnikam, 2002). Ce n'est que dans de rares cas que l'on trouve des PCI dépassant la valeur minimale donnée par Ngnikam (2002). Mohee (2002) donne ainsi un PCI de 18,801 MJ.kg⁻¹ pour l'île Maurice, malgré un taux d'humidité assez élevé de 48%.

En fait, comme le souligne Aloumeine (2006), le PCI est favorisé par un taux élevé des plastiques et une faible proportion de fermentescibles. C'est bien le cas pour les déchets ménagers de la ville de Ouagadougou : Bois 54%, Carton 24% et Plastiques 22%, comme trouvé dans cette étude.

Vu ce potentiel énergétique et les quantités de déchets produites, il peut être envisagé leur incinération comme option de traitement, avec récupération d'énergie.

Conclusion

L'étude de la caractérisation des déchets ménagers de la ville de Ouagadougou menée à travers ces deux campagnes (saison sèche/saison humide), a permis de mettre au point un déchet modèle représentatif de leur fraction combustible. Il est constitué de 54 % de carton, 24 % de bois et 22 % de plastique. Les paramètres de combustion de ces déchets satisfaisant aux conditions d'incinérabilité ont permis d'estimer leur potentiel énergétique. Ce qui

a conduit à la mise en place d'un déchet modèle représentatif de leurs fractions combustibles et à la détermination du PCI de ce déchet modèle. Les résultats obtenus donnent une bonne corrélation entre le PCI et la masse de déchet. Le pouvoir calorifique inférieur déterminé est de 20,22 ± 4,45 MJ.kg⁻¹, valeur qui semble être une bonne estimation par rapport aux valeurs obtenues avec le même dispositif par Hamidou (2005) ainsi que Nzihou et al., (2008). Il en résulte que les déchets ménagers de la ville de Ouagadougou ont un assez bon potentiel énergétique.

Nous souhaiterions que les résultats de la présente étude soient davantage améliorés par une prise en compte des autres pertes de chaleurs jusque là négligées. On devra alors en premier lieu tenir compte des pertes dues la combustion incomplète matérialisée par la présence du CO dont la concentration dans les fumées est donnée par l'analyseur de combustion.

L'incinération des ordures ménagères de Ouagadougou pourrait être envisagée comme option de traitement, avec valorisation de l'énergie produite.

Références

Abu-Qudais M. et Abu-Qudais H.A. 2000. Energy content of municipal solid waste in Jordan and its potential utilization; Energy Conversion & Management, 41: 983 –991.

ADEME. 1997. MODECOM™ : Méthode de caractérisation des ordures ménagères, 2ème édition, Paris, n°1601-2766, Manuel de base, 64 + complément méthodologique, 48.

ADEME. 2002. Validation des méthodes de mesures des caractéristiques des combustibles bois déchiquetés. Critt Bois – Fibois, 62p.

Aloueimine S. O. 2006. Méthodologie de Caractérisation des Déchets Ménagers à Nouakchott (Mauritanie) : contribution à la Gestion des déchets et outils d'aide à la décision. Université de Limoges, Thèse de Chimie, 195p.

Cooper C.D., Kim B. et MacDonald J. 1999. Estimating the Lower Heating Values of Hazardous and Solid Waste ; Journal of the Air & Waste Management Association, 49: 471-476.

Diakite B. 2002. Gestion des déchets au Mali. *Séminaire atelier francophone sur la gestion des déchets ménagers, 18-20 novembre*, Saaba-Ouagadougou (Burkina Faso).

Diop O. 1988. Contribution à l'Etude de la Gestion des Déchets Solides de Dakar : Analyse systémique et Aide à la Décision. Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse. Thèse de doctorat N° 757, Département de Génie Rural et Géométrie, 292 p.

Dong, C., Jin B. et Li, D. 2003. Predicting the heating value of MSW with a feed

forward, neural network, Waste Management, 23 : 103 -106.

Gamathe TA. 2002. Gestion des déchets au Niger. *Séminaire atelier francophone sur la gestion des déchets ménagers, 18-20 novembre*, Saaba-Ouagadougou (Burkina Faso).

Hamidou S. 2005. Gestion des déchets ménagers dans les Pays En Développement : Cas du Burkina Faso. Dégénération thermique de leur fraction combustible. Université de Ouagadougou, Thèse de Physique, Burkina Faso, 132.

Kathiravale S., Muhud Yunus M.N., Sopian K., Samsuddin A.H. and Rahman R.A., (2003). Modeling the heating value of Municipal Solid Waste, Fuel 82 (2003) 1119 –1125.

Lanmafaankpotin G. 2002. Gestion des déchets au Bénin. *Séminaire atelier francophone sur la gestion des déchets ménagers, 18-20 novembre*, Saaba-Ouagadougou.

Maes M. 1992. Options déchets.Ed. P. Johanet S.A.

Maes M. 1994. La maîtrise des déchets industriels. Ed. P.Johanet S.A

Mohee R. 2002. Assessing the recovery potential of solid waste in Mauritius; Resources, Conservation and Recycling, 36 : 33-43.

Ngnikam E. 2002. La maîtrise de la collecte et de traitement des déchets solides dans les pays en développement et

réduction des émissions de gaz à effet de serre, rencontre de la coopération technologique nord-sud pour le développement durable et le climat organisées dans le cadre de POLLUTEC, Lyon 25 et 26 Novembre 2002, 22 pages.

Nzihou JF. 2005. Modélisation d'un four thermique rotatif : influence des paramètres de fonctionnement sur la performance thermique et les émissions polluantes en incinérateur. Université de Ouagadougou, Thèse de physique, 165.

Nzihou JF, Rogaume T, Segda BG, Koulidiati J, Bouda M. 2008. Contribution à la mise en place du déchet modèle de la fraction combustible des déchets ménagers de la ville de Ouagadougou. *Rev. CAMES-Série A*, 06: 78-84.

Proust M. 2001. Caractérisation des déchets ménagers de la ville de Ouagadougou. Université de Ouagadougou, Mémoire de Master, 100.

Rogaume T. 2001. Caractérisation expérimentale et modélisation de l'émission de polluants lors de l'incinération des déchets ménagers. Université de Poitiers, Thèse de physique, 193.

STM. 2003. Rapport des services techniques municipaux de la ville de Ouagadougou.

Tezanou J. 2003. Evaluation environnementale et technique de la

gestion des déchets ménagers de Ouagadougou : Schéma de gestion et expérimentation de traitement thermique. Université de Poitiers, Thèse de physique, 197.

Tezanou J, Koulidiati J, Rogaume T, Jabouille F, Andzi-Barhé T, Sougoti M, Kafando P, Segda B G, Goudeau JC, Joulin P. 2003. Caractérisation expérimentale des ordures ménagères des pays en voie de développement (PED) : Cas de la ville de Ouagadougou (Burkina Faso). *Annales de l'université de Ouagadougou-série C*, 001.

Wilson D., Whiteman A. and Tormin A. 2001. Strategic Planning Guide For Municipal Solid Wastes management; The International Bank for Reconstruction and Development /The World Bank, Version 2.

ACTIVITE ANTIINFLAMMATOIRE DE LA GRAINE DE CARAPA PROCERA (MELIACEAE)

ANTI-INFLAMMATORY ACTIVITY OF THE SEED OF *CARAPA PROCERA* (MELIACEAE)

Mbaye Diaw DIOUM^a, SECK Matar^{a,*}, SY Gata Yoro^b, FAYE Joseph Mbeur^a, SARR Abdou^c, FAYE Birame^b, FAYE Babacar^b

^aLaboratoire de Chimie Organique et Thérapeutique. Faculté de Médecine, de Pharmacie et d'odontologie. Université Cheikh Anta Diop- BP 5199 Dakar-Fann. Sénégal.

^bLaboratoire de Pharmacologie. Faculté de Médecine, Pharmacie et d'odontologie. Université Cheikh Anta Diop- BP 5199 Dakar-Fann. Sénégal.

^cLaboratoire de Pharmacognosie. Faculté de Médecine, Pharmacie et d'odontologie. Université Cheikh Anta Diop- BP 5199 Dakar-Fann. Sénégal.

*Auteur Correspondant : BP 5199 Dakar-Fann. Sénégal. Email : matarsec@yahoo.fr, (221) 77 569 80 01

RESUME : le *Carapa procera* (Meliaceae) est une plante très utilisée dans la médecine traditionnelle sénégalaise. Cette étude concerne l'évaluation de l'effet anti-inflammatoire de la graine de *Carapa procera*. L'objectif de ce travail est non seulement de montrer l'effet de l'extrait de la graine de *Carapa procera* sur l'inflammation, mais également d'identifier les principes actifs. La méthodologie utilisée, pour évaluer l'effet anti-inflammatoire des divers extraits, est celle qui étudie *in vivo* l'évolution de l'œdème podal de rat provoquée après l'injection intraplantaire de carragénine, un agent phlogogène qui induit des foyers inflammatoires. Des rats Wistar, répartis en lots de 5, mis à jeun pendant 16 heures, ont été utilisés pour réaliser cette étude. L'étude *in vivo* des extraits apolaires et polaires, a permis de mettre en évidence l'effet anti-inflammatoire de l'extrait de graine de *Carapa procera* et de le localiser dans les fractions apolaires. De plus, nous avons pu montrer que les insaponifiables étaient responsables de l'effet anti-inflammatoire de l'extrait étudié. Un bon effet anti-inflammatoire des insaponifiables,

comparable à celui de l'aspirine, a été observé à 30 mg/kg.

Mots clé: *Carapa procera*, Meliaceae, insaponifiables, effet anti-inflammatoire.

ABSTRACT: *Carapa procera* (Meliaceae) is currently used plant in Senegalese traditional medicine. This study relates to the evaluation of the anti-inflammatory effect of the seed of *Carapa procera*. The aim of this work was not only to show the effect of the seed of *Carapa procera* extract on inflammation, but also to identify the active ingredients. The experimental approach used to assess the anti-inflammatory effect of the various extracts was the evaluation of the evolution of the rat paw oedema caused by intraplantar injection of carrageenan, a phlogogenic agent known to induce inflammatory foci. Wistar rats, divided into groups of five and fasted for 16 hours, were used for this study. The *in vivo* evaluation of the non-polar and polar extracts, allowed us to localize the anti-inflammatory effect in the non-polar fractions. Moreover, we have shown that the unsaponifiables were responsible for the anti-inflammatory effect. A significant

effect of the unsaponifiable sat 30 mg/kg was comparable with the effect of aspirin.

Keywords: *Carapa procera*, Meliaceae, unsaponifiables, anti-inflammatory effect.

1. INTRODUCTION

Il est bien connu que les plantes médicinales sont la source de beaucoup de principes actifs utilisés actuellement en médecine moderne. Ces principes sont surtout des métabolites secondaires, qui permettent aux organismes de se défendre face aux agressions du milieu dans lequel ils évoluent.

Le coût élevé des médicaments ainsi que des pratiques de soins issues de traditions comme de croyances en matière de santé qui impliquent l'usage de plantes à des fins médicales ont permis l'essor de la valorisation des plantes médicinales. Face aux différentes formes de résistance et aux effets indésirables, la médecine traditionnelle et les plantes médicinales constituent une alternative pour accéder à de nouveaux principes actifs. Cependant, une mauvaise connaissance de la toxicité des plantes, une posologie non toujours maîtrisée par les tradipraticiens ainsi qu'un conditionnement non sécurisé, constituent les limites de cette médecine traditionnelle, qui est surtout pratiquée dans les pays en voie de développement.

Les travaux, que nous avons initiés sur les plantes médicinales, ont pour entre autre objets de pallier ces différents problèmes mais également de proposer des phytomédicaments plus accessibles aux populations dans les pays en voie de développement. Le principal objectif étant la recherche de nouveaux principes actifs qui pourront par la suite donner accès à de nouveaux médicaments.

Les résultats présentés dans cet article concernent une étude bioguidée de l'effet anti-inflammatoire de la graine de *Carapa procera*, une méliacée des zones tropicales et subtropicales (Kerharo J. et al., 1974). Au Sénégal, on la rencontre en Casamance. C'est un arbre dont toutes les parties sont utilisées en médecine populaire, mais très peu de travaux concernant le Carapa sont décrits dans la littérature. Cependant, quelques molécules isolées de *Carapa procera* ont été caractérisées, ce sont par exemple des tétranorterpénoïdes, le carapolide, le mexicanolide (Le Brazidec J.Y. et al., 1998 ; Vila J., et al., 1998)...

Le travail décrit ci-après s'articule en trois volets : caractérisation de l'huile de la graine par la mesure de certains indices, screening phytochimique et étude de l'effet anti-inflammatoire de la graine de *Carapa procera*.

2. MATERIEL ET METHODE

2.1. Matériel biologique

2.1.1. Matériel végétal

Les graines de *Carapa procera* ont été récoltées dans la région de ZIGUINCHOR (SENEGAL), dans le village de BALINE, communauté rurale de DJINAKY. Elles ont été séchées à l'ombre avant d'être broyées dans le laboratoire de pharmacognosie de l'Université Cheikh Anta DIOP à l'aide d'un broyeur Brabender. Un échantillon de chaque partie de la plante identifiée a été déposé à l'Institut Fondamental d'Afrique Noire (IFAN).

2.1.2. Animaux

Des rats Wistar ont été utilisés pour l'étude de l'effet anti-inflammatoire de l'extrait de la graine de *Carapa procera* et pour l'identification bioguidée de la nature chimique des principes actifs

2.1.3. Préparation des extraits

L'action successive de l'hexane, du dichlorométhane et du méthanol (4h pour chaque solvant) sur la poudre (285g) de graines de *Carapa procera*, est réalisée dans un extracteur Soxhlet. Après évaporation des solvants, on recueille les différents extraits. Chaque extrait est mis en suspension dans de l'eau physiologique (0,9% NaCl) à une concentration

de 10mg/ml et homogénéisé en présence du détergent Tween 40, si nécessaire.

De plus, une réaction de saponification effectuée sur l'extrait hexanique de *Carapa procera* a permis d'isoler et de doser les insaponifiables et les acides gras.

2.1.4. Préparation des insaponifiables et des acides gras

Préparer une solution de soude alcoolique 0,5 N (20g/l) dans de l'éthanol. Prélever 500 ml de la solution pour saponifier 75 g d'extrait hexanique de l'huile de *Carapa procera* dans un ballon rodé muni d'un réfrigérant. Chauffer au reflux pendant une heure, puis laisser refroidir et ajouter 500ml d'eau distillée. La solution alcoolique est ensuite transvasée dans une ampoule à décanter puis extraite 4 fois par 100 ml d'hexane. Les phases hexaniques sont regroupées et lavées plusieurs fois à l'eau jusqu'à l'obtention d'une solution neutre. L'hexane est ensuite évaporé et le résidu est repris par 50 ml d'hexane puis séché sur sulfate de magnésium et totalement évaporé pour donner les insaponifiables.

En définitif, nous disposons de 5 extraits qui seront testés pour évaluer leur effet anti-inflammatoire. Ce sont : les insaponifiables, l'extrait hexanique, l'extrait dichlorométhanique, l'extrait méthanolique et les acides gras. Les insaponifiables sont obtenus après

saponification de l'huile de la graine de *Carapa procera* alors que les acides gras sont issus de l'hydrolyse en milieu acide du savon.

2.2. Etude physicochimique et biologique des extraits de graines de *carapa procera*

2.2.1. Détermination des indices de l'huile

La détermination de l'indice de saponification, de l'indice de peroxyde ainsi que de l'indice d'acide a été effectuée selon les normes AFNOR NF T 60-206, 60204 et 60221 (AFNOR 1981).

2.2.2. Screening phytochimique

Les principales classes de métabolites secondaires, telles que : alcaloïdes, hétérosides anthracéniques, cardiotoniques, flavonoïdes et tanins ont été recherchées dans les différents extraits en utilisant les réactions de coloration classiques et la chromatographie sur couche mince (AFNOR 1981; Rizk A.M. 1982; Garcia-Granados A. et al., 1980; Hariri E.B. et al., 1991; Lebreton P. et al., 1967)

2.2.3. Etude de l'effet anti inflammatoire

Afin d'évaluer l'effet anti-inflammatoire des extraits, nous avons utilisé une approche expérimentale préventive qui permet de suivre l'évolution de l'œdème podal induit par l'administration chez le rat de la carragénine (Winder C.Y. et al., 1958 ; Messadi J.E. 1962 ; Marcy R.

1991 ; Ndiaye M. et al., 2002 ; Ampai P. et al., 2004 ; Dongmo A.B. et al., 2003 ; Gepdiremen A. et al., 2005 ; Wei J. et al., 2003). Cette approche consiste à traiter préalablement les rats par les différents extraits, avant de créer un foyer inflammatoire et enfin de suivre comment le traitement permet de prévenir l'inflammation.

Les rats Wistar, répartis en lots de 5, ont été mis à jeun pendant 16 heures avant traitement. Chaque extrait testé a été administré *per os*, par une sonde gastrique, dans 1ml d'eau physiologique à un lot de 5 rats. Les études ont été réalisées avec tous les extraits à une dose de 100 mg/kg puis avec les extraits actifs à une dose de 30 mg/kg. Les animaux témoins ont reçu uniquement de l'eau physiologique. Aux rats du lot contrôle nous avons administré de l'acide acétylsalicylique dosé à 100 mg/kg ou 30mg/kg, selon les expériences.

La mesure du volume initial (V_0) de la patte gauche est effectuée pour chaque rat avant l'expérience. Une heure après le gavage, une injection de 0,1ml d'une solution de carragénine à 1% est effectuée sous le coussinet plantaire de la patte postérieure gauche des rats pour provoquer l'inflammation. Les volumes podaux sont mesurés à l'aide d'un plethysmomètre, toutes les 30 minutes pendant 240 ou 300 minutes.

3. RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1. Détermination des indices

Tableau I : Tableau récapitulatif des différents indices

	Extrait hexanique	Huile commerciale de la graine de <i>Carapa procera</i>
Indice d'acide	7	5,6
Indice de peroxyde	0,66	0,02
Indice de Saponification	191,45	201,96

Les indices d'acide élevés de **7** pour l'extrait hexanique et de **5,6** pour l'huile commerciale, au lieu de **1** (Lebreton P. et al., 1967), montrent un manque de stabilité de l'huile ou de mauvaises conditions de stockage.

Les deux indices de peroxyde que nous avons obtenus **0,66** pour l'extrait hexanique et **0,02** pour l'huile commerciale sont faibles et cela témoigne d'une forte résistance à l'oxydation.

Cette huile est donc caractérisée par une bonne stabilité face à l'oxydation mais une mauvaise stabilité face à la libération d'acides par hydrolyse des glycérides.

L'indice de saponification de l'extrait hexanique est de **191,45** et celui de l'huile commerciale de **201,96**. Ces valeurs sont analogues à celles décrites dans la littérature (Vila J. et al., 1998). Des valeurs similaires avaient été trouvées en République Démocratique du Congo (Old A. S. et al 1970).

La saponification effectuée a permis de déterminer une teneur en insaponifiables qui correspond à 7,8 % et une teneur en acides gras correspondant à 92,2 %.

3.2. Screening phytochimique

Le screening phytochimique des différents extraits de la graine de *Carapa procera*, à savoir l'extrait hexanique, l'extrait dichlorométhanique, l'extrait méthanolique ainsi que de l'huile commerciale de la graine nous a permis de mettre en évidence plusieurs familles de composés. L'extrait méthanolique renferme des tanins galliques et de phlobaphènes, des alcaloïdes et des flavonoïdes. Les extraits hexanique et dichlorométhanique renferment un faible taux d'alcaloïdes. Les hétérosides cardiotoniques ont été mis en évidence dans la fraction renfermant les insaponifiables alors que les hétérosides anthracéniques n'ont pas été mis en évidence dans les différents extraits.

3.3. Effet anti-inflammatoire

Les tests ont été réalisés sur différents extraits de la graine de Carapa : extrait total (huile commerciale), extrait hexanique, extrait méthanolique, extrait dichlorométhanique, les acides gras et les insaponifiables. L’huile commerciale est obtenue par une extraction traditionnelle de la graine de Carapa.

4. DISCUSSION

L’effet attendu des extraits de plante, comme de l’aspirine est de combattre

l’apparition de l’inflammation voire de l’empêcher. L’augmentation du volume de l’œdème de la patte postérieure gauche en fonction du temps permettra d’apprécier l’importance de l’effet anti-inflammatoire des extraits testés. Dans cette étude, cet effet sera observable par la faiblesse du pourcentage d’augmentation de l’œdème. En effet, les extraits ingérés par les rats, une heure avant de provoquer l’œdème, jouent un rôle préventif en limitant la taille de l’œdème pour les sujets traités.

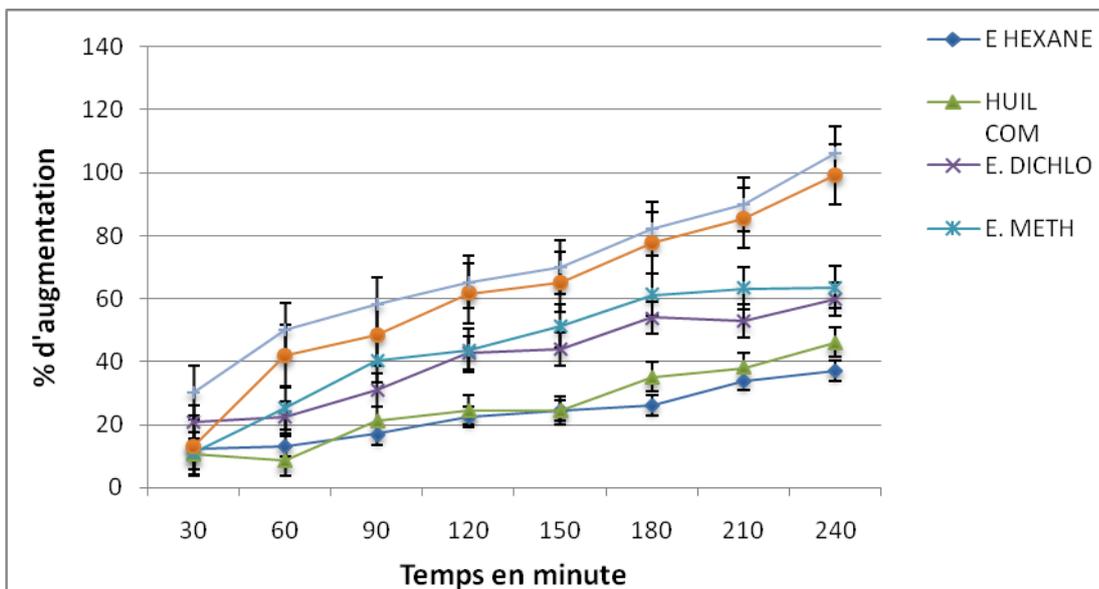


Figure 1 : Pourcentages d’augmentation de l’œdème de la patte des rats témoins et traités avec des extraits (100 mg/kg) en fonction du temps.

Les résultats présentés dans la figure 1 montrent une forte augmentation du volume de la patte de rats témoins ayant reçu uniquement l’eau physiologique ce qui témoigne l’apparition d’œdème inflammatoire suite à l’injection de la

carragénine. Cependant l’évolution du volume de l’œdème mesurée pendant 4 heures est plus faible chez les rats gavés avec les extraits de la graine. Il a été montré (Fig. 2) que l’extrait hexanique et l’huile commerciale manifestent la plus forte activité anti-inflammatoire conduisant

à une forte inhibition de l'œdème dès la première heure (73,79% et 82,93%). Le gavage des rats avec l'extrait dichlorométhanique et l'extrait méthanolique de la graine inhibe également l'état inflammatoire dès la première heure (49,75% et 55,60% %) mais au degré plus faible que l'extrait hexanique et l'huile commerciale. Par contre, l'administration des acides gras se révèle sans l'effet significatif sur le volume de l'œdème chez les rats traités.

Ceci permet de diviser les extraits en 3 groupes. Les acides gras comme 1^{er} groupe où aucune activité n'est observée. Le 2^{ème} groupe concerne l'extrait dichlorométhanique et l'extrait méthanolique. Et enfin, le 3^{ème} groupe qui concerne l'extrait hexanique et l'huile commerciale.

Pour le 1^{er} groupe, aussi bien pour les lots ayant reçu les acides gras que pour les témoins, on note une augmentation de 100% de l'œdème (Fig. 1). Ceci montre bien que les acides gras n'ont aucun effet anti-inflammatoire tout comme le sérum

physiologique. Rien ne s'oppose à la formation de l'œdème qui se développe jusqu'à atteindre un pourcentage d'augmentation supérieur à 100% en 6 heures pour les rats de ce premier groupe. Sur la figure 2 ceci se traduit par un pourcentage d'inhibition inférieur à 10% dès 120 minutes.

Dans le groupe 2, on note un faible effet anti-inflammatoire (Fig. 1). En effet, l'augmentation de l'œdème est respectivement de 59% et 63% pour les extraits dichlorométhaniques et méthanoliques à 240 minutes. Une étude antérieure suggère que l'effet anti-inflammatoire, dans les conditions de l'expérience, n'est considéré comme intéressant que si l'évolution de l'œdème n'excède pas 50% (Messadi J.E. 1962). La figure 2 permet de constater une action intermédiaire furtive permettant une inhibition de l'œdème de 49,75% et 55,60% dès la première heure. Cet effet intermédiaire s'estompe très vite à la deuxième heure pour se stabiliser à un pourcentage d'inhibition moyen inférieur à 40%.

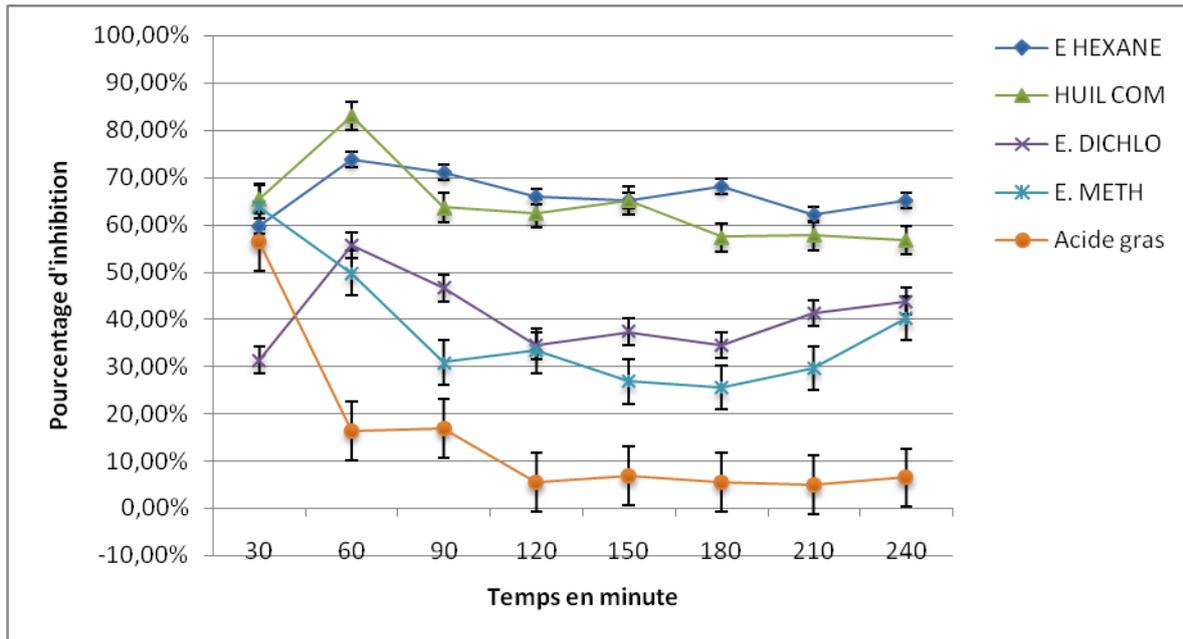


Figure 2 : Pourcentages d’inhibition de l’œdème de la patte des rats témoins et traités avec des extraits (100 mg/kg) en fonction du temps.

- De 12% d’augmentation dès les 30 premières minutes, nous passons après 4 heures à seulement 37% d’augmentation pour l’extrait hexanique à 240 minutes (Fig. 1). La même tendance est observée pour l’huile commerciale bien que moins active, on note une augmentation de 46% de l’œdème après 4 h. L’effet anti-inflammatoire n’est donc significatif que pour les extraits du 3^{ème} groupe. La figure 2 permet de voir cette inhibition très significative de ces deux extraits avec un avantage pour l’extrait hexanique qui affiche un pourcentage toujours supérieur à 60%. Pour l’huile commerciale l’effet anti-inflammatoire ne baisse qu’à partir de la 3^{ème} heure

tout en restant supérieur à 58% d’inhibition.

- Nous constatons dans cette étude que d’une part plus la polarité des solvants d’extraction est élevée, plus l’effet anti-inflammatoire de l’extrait est faible et que d’autre part l’effet des acides gras (AG) est quasi nul.

Cette absence d’activité des AG, combinée à la diminution de l’effet, lorsque nous passons d’un solvant d’extraction apolaire à un solvant d’extraction polaire, nous permet de conclure que :

Les principes actifs responsables de l’effet anti-inflammatoire sont solubles dans les solvants apolaires comme l’hexane où ils se trouvent en majorité.

Mieux encore, ces principes actifs sont parmi les composés insaponifiables.

Cette affirmation est confirmée par la recherche de l'effet anti-inflammatoire sur les insaponifiables.

Les résultats concernant l'effet des insaponifiables sont représentés dans les figure 3 et figure 4. Ces résultats montrent

un meilleur effet des insaponifiables pour une dose de 100 mg/kg. En effet, la concentration en principes actifs est plus élevée dans les insaponifiables que dans les extraits hexaniques.

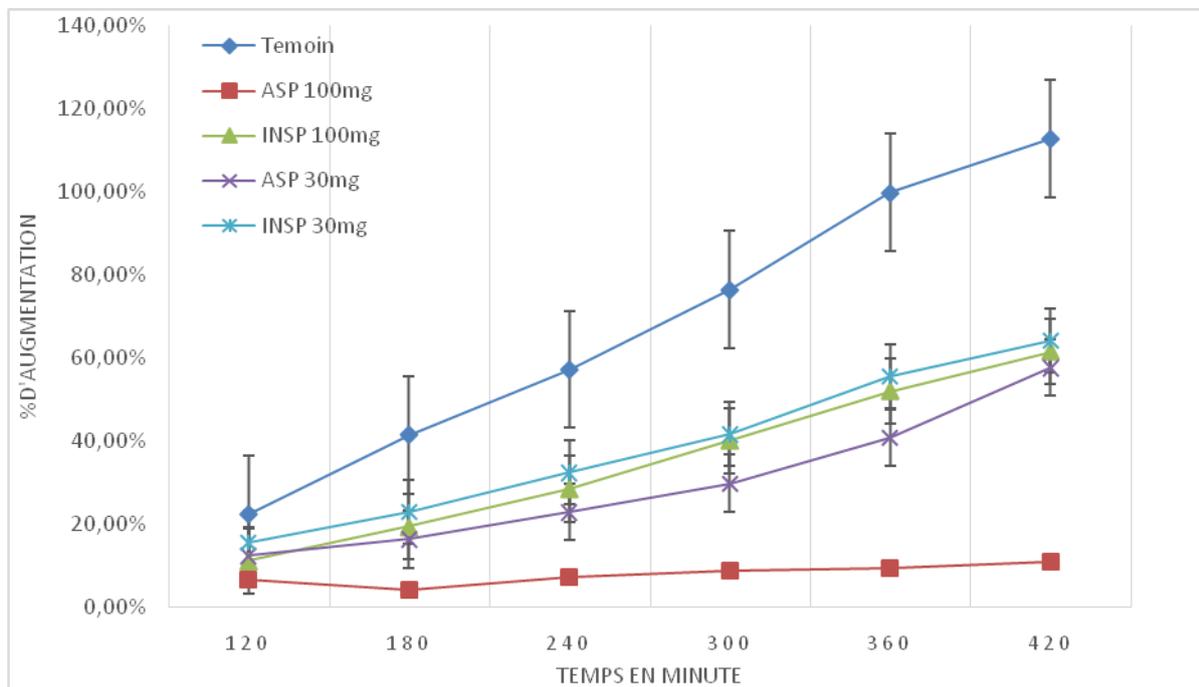


Figure 3 : Pourcentage d'augmentation du volume de la patte des rats en fonction du temps, pour des doses de 100 mg/Kg et de 30 mg/Kg

Une bonne relation dose-effet est observée, dans la mesure où une meilleure inhibition (Fig. 4) est obtenue pour une dose de 100 mg/kg comparée à une dose de 30 mg/kg. Après 5 heures d'action, cet effet bloque l'œdème à 47,54% d'inhibition.

Ces résultats sont comparables à ceux observés avec l'aspirine pour une dose de 100 mg/kg et 30 mg/kg avec des profils similaires surtout à 30 mg/kg. On note un

effet dose-dépendant beaucoup plus marqué pour l'aspirine que pour les insaponifiables de *Carapa procera*. En effet, l'aspirine montre un excellent effet même au-delà de 7 h, le pourcentage d'augmentation est maintenu à moins de 10%. Notons cependant, que nous utilisons des extraits et non des principes actifs purs.

La figure 4 résume ces observations sous forme de paliers d'inhibition. Un premier

palier de 90% pour l'aspirine 100 mg/kg, un second de 60 % pour l'aspirine 30 mg/kg, de 50% pour les insaponifiables

100 mg/kg et un quatrième pour les insaponifiables 30 mg/kg.

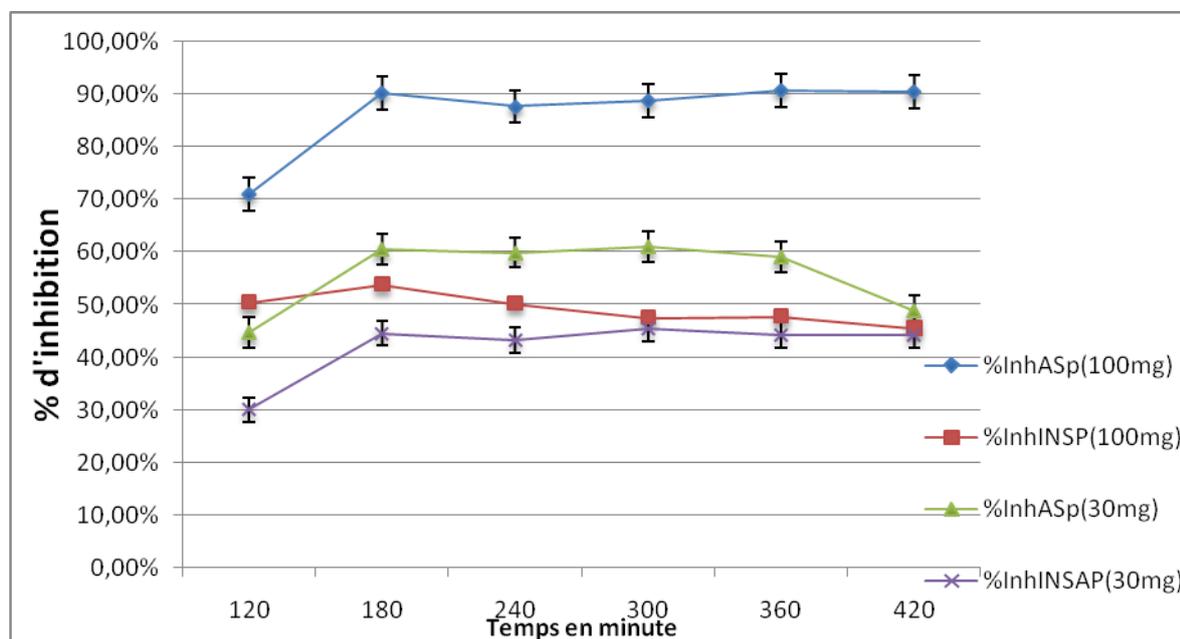


Figure 4 : Pourcentage d'inhibition du volume de la patte des rats en fonction du temps, pour des doses de 100 mg/Kg et de 30 mg/Kg

Selon Garcia et al.(2004),le test de l'œdème podal à la carragénine entraîne une réponse inflammatoire en deux phases :

- une phase initiale ou primaire entre 0 et 2,5 heures après injection de l'agent phlogogène, due à de nombreux médiateurs (histamine, sérotonine et bradykinine) ;
- une phase tardive ou secondaire, phase complément-dépendante avec surproduction de prostaglandines pouvant aller jusqu'à 5 heures après l'injection de la carragénine.

Nos extraits actifs ont montré un effet anti-inflammatoire sur toute la durée de l'expérimentation ce qui permet de conclure à une action sur les deux phases du phénomène inflammatoire.

Les travaux d'isolement sont en cours pour identifier, par des méthodes chromatographiques et spectroscopiques, les principes actifs responsables de l'effet anti-inflammatoire de la graine de *Carapa procera*.

5. REMERCIEMENTS

Nous dédions ce travail à la mémoire du Professeur Mamadou Badiane. Nous remercions le Professeur Emmanuel Bassène, chef de service du Laboratoire de

Pharmacognosie, de nous avoir permis de broyer les graines de *Carapa procera* et de réaliser le screening phytochimique dans son laboratoire.

6. REFERENCES

AFNOR (Association Française pour la Normalisation). *Recueil des normes françaises. Corps gras graines oléagineuses, produits dérivés*, 2^e édition, afnor, Paris, 1981, 438 p.

Ampai P., Duangla K. Anti-inflammatory activity of methanolic extracts from *Ventilago harmandiana*. *Journal of ethnopharmacology*, 2004, 91, 237-242

Dongmo A. B., Kamanyi A., Dzikouk G. Anti-inflammatory and analgesic properties of the stem bark extract of *Mitragyna ciliata* (Rubiaceae), *Journal of ethnopharmacology*, 2003, 84, 17-21

Garcia-Granados A., Saenz de Buruaga J.M. Thymelaeaceaphotochemistry. II. Flavone and coumarin components of *Thymelaeataertonraira* L. (espagnol), *Anales Quim., Ser. C: Quim. Org. Bioquim.*, 1980, 76, 96-97.

Garcia, M.D., Fernandez, M.A., Alvarez, A., Saenz, M.T. Antinociceptive and anti-inflammatory effects of the aqueous extract from leaves of

Pimento racemosavar. Ozua (Myrtaceae), *Journal of ethnopharmacology*, 2004, 91, 69-73.

Gepdiremen A., Mshvidadze V., Elias R. Acute anti-inflammatory activity of four saponins isolated from ivy: alpha-hederin, hederasaponin-c, hederacolchiside-E and hederacolchiside-F in Carrageenan induced rat paw edema, *Phytomedicine*, 2005, 12, 440-444.

Hariri E.B., Sallé G., Andary C. Involvement of flavonoids in the resistance of two poplar cultivars to mistletoe (*Viscum album* L.), *Protoplasma*, 1991, 162(1), 20-26.

Kerharo J. et Adam J. G. La pharmacopée sénégalaise traditionnelle / plantes médicinales et toxiques. Éditions Vigot frères, Paris, 1974. 539-540.

Le Brazidec J.Y., Kocienski P.J., Connolly J.D. and Muir K.W. Synthetic approaches to pseudopterosin G aglycone dimethylether, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 1998, 1, 2475-2477.

Lebreton P., Jay M., Voirin B. Sur l'analyse qualitative et quantitative des flavonoïdes. *Chim. Anal.*, (Paris), 1967, 49, 375-383.

Marcy R. Les méthodes d'études pharmacologiques des stéroïdes anti-

inflammatoires, *Produits pharmaceutiques*, 1991, 16(9), 402.

Messadi J.E. Etude critique des méthodes quantitatives de l'inflammation expérimentale application pharmacologique, Thèse pharmacie, Tunis, 1962.

Ndiaye M., Dieye A.M., Mariko F., Tall A., Sall D.A., Faye B. Contribution à l'étude de l'effet anti-inflammatoire de *Moringaoleifera* (moringacea), *Dakar Médical*, 2002,47(2), 210-212

Old A. S. and Kabele-Ngiefu C., Study of some Oleaginous Species of the Democratic Republic of Congo. Oilseeds, 7, 395-399 (1970).

Rizk A.M. Constituents of plants growing in Qatar, *Fitoterapia*, 1982,52, 35-42.

Vila J., BalderramaL.,Bravo J.L, Almanza G., Codina C., Bastida J. and Connolly J.D. Prenylisoflavanones from Geoffroeadecorticans, *Phytochemistry*, 1998, 49, 2525-2528.

Wei J., Wen-Yuan G. Anti-inflammatory effects of an herbal medicine on carrageenan and adjuvant induced paw edema in rat, *Journal of ethnopharmacology*, 2003, 89, 139-141.

Winder C.Y. Wax J. Burr V. Beem M. A study of pharmacological influences on UV. Erythema in guinea pigs, *Arch. int. Pharmacodyn.*, 116, 1958, 261-292.

CARACTERISATION D'UNE ARGILE MIXTE DU NIGER

CHARACTERIZATION OF A MIXED CLAY NIGER

Marou GOUROUZA^{1*} ; Adamou ZANGUINA¹ ; Ibrahim NATATOU¹, Anne BOOS²

¹Université Abdou Moumouni, BP 10662, Niamey, Niger

²Ecole de chimie polymère et matériaux (ECPM), 25 rue Becquerel, F-67087 Strasbourg Cedex 2, France.

*Auteur correspondant : gourouza.marou@yahoo.fr

Résumé : Dans le cadre de la valorisation des ressources naturelles du Niger, une argile (roche totale) prélevée à Koundigué dans la région de Tahoua et sa fraction argileuse (particules de diamètre inférieur à 2 µm) ont subi une série d'analyses minéralogique, chimique et physico-chimique.

L'analyse granulométrique au laser indique que les particules de diamètre < 2µm (phase argileuse) représentent 47,55 % de la roche totale. Les diffractions aux rayons X (DRX) de la roche totale brute d'une part et de la fraction argileuse traitée : à l'éthylène-glycol, à l'hydrazine, puis chauffée à 490°C d'autre part montrent que les minéraux argileux constitutifs essentiels de cette argile sont: la montmorillonite 34%, la kaolinite 24%, l'illite 17% et l'interstratifié illite/montmorillonite 25%. La capacité d'échange cationique (CEC) de l'argile est 45 meq/100g et sa surface spécifique est 133 m²g⁻¹.

La composition minéralogique, la capacité d'échange cationique (CEC), la surface spécifique BET, les courbes ATG-ATD et le spectre IR de cette argile montrent qu'elle est mixte, semi-smectitique et semi-kaolinitique.

Mots clés : argile, minéralogie, chimie, physico-chimie, Niger

Abstract: As part of the recovery of materials from Niger, clay samples (whole rock) collected from Koundigué in the region of Tahoua and the clay fraction (particles smaller than 2 microns) from this rock underwent a series of analysis mineralogical, chemical and physico-chemical to identify it. Particle size analysis by laser shows that particle size of < 2µm (clay fraction) is 47.55% of the whole rock. X-ray analysis (XRD) of the total rock on the one hand and the clay fraction (treated with ethylene glycol, hydrazine and heated to 490 ° C) shows that other minerals clay essential constituent of the clay are: 34% montmorillonite, kaolinite 24%, 17% illite and interstratified illite / smectite 25%. The clay cation exchange capacity (CEC) is 45 meq/100 g. Its specific surface area is 133 m² g⁻¹.

Mineralogical composition, the cation exchange capacity (CEC) and specific surface area, TGA-DTA curves and IR spectra show that this clay is mixed, semi-smectitic and semi kaolinitic.

Key words: clay mineralogy, chemistry, physical chemistry, Niger

1. Introduction

Les propriétés minéralogiques, chimiques, et physico-chimiques des argiles suscitent un intérêt particulier dans beaucoup d'applications dont le traitement des eaux, peinture, barrière pour les polluants, adsorbant, catalyseur, etc. (Grim, 1968 ; Moore et Reynolds, 1997 ; Bergaya et Lagaly, 2006). L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Le comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile/polluant (Brigatti et al, 1995 ; Bereket et al, 1997 ; Auboiroux, 1998) explique les nombreux travaux concernant les réactions d'échanges dans le système argile-eau.

La région de Tahoua au Niger possède d'énormes potentialités d'argiles non encore identifiées. Seule la caractérisation d'une argile pourrait permettre sa valorisation.

Cette étude a concerné la formation Garadaoua du Paléocène, dans les bassins des ullemmeden (partie centrale du Niger). Dans cette étude, une apparition portant sur une argile mixte est décrite. L'objectif

principal de cette étude est de présenter des résultats chimiques et la caractérisation minéralogique de cette argile, avec comme objectif spécifique pour l'avenir, son utilisation comme adsorbant.

2. Matériels et méthodes

Les échantillons d'argile ont été prélevés sur le plateau situé au Sud-Est de la localité de Koundigué (coordonnées GPS : Altitude 313 m ; Latitude N13)57'19'' ; Longitude E5°56'41''). Ils ont été analysés comme des minéraux argileux (Chamayou et Legros, 1989 ; Brindley et Brown, 1980 ; Tan, 1991). L'analyse granulométrique a été effectuée sur un échantillon de la roche totale broyé à l'agate puis tamisé. Le granulomètre utilisé est un Laser Mastersizer 2000 prototype de MALVERN instruments. La composition minéralogique a été obtenue à partir de la diffraction des rayons X sur la roche totale brute et sur des préparations de la fraction < 2 µm traitées par saturation à l'éthylène-glycol et à l'hydrazine d'une part et chauffées à 490°C pendant 4 heures d'autre part. Le diffractomètre utilisé est un RX Brüker (modèle D5000), en mode $\theta/2\theta$ (Balayage de 3 à 15° ou 3° à 30°, par pas de 0,02° d'une durée de 1s, anticathode Cu, 40 kV – 30 mA). L'abondance relative de chaque phase argileuse a été déterminée par traitement du diffractogramme (DRX) de la roche totale à l'aide du logiciel Mac Diff (version 4.1.2).

Un spectre infrarouge de la fraction argileuse a été réalisé au moyen d'un spectromètre "Universal ATR (Attenuated Total Reflectance) sampling accessory" prototype de PERKIN ELMER, dans la gamme 4000 - 600 cm^{-1} . La capacité d'échange cationique (CEC) de l'argile a été déterminée par la méthode au complexe $\text{Cu}(\text{éthylène diamine})_2$ (Mantin, 1969 ; Bergaya et Vayer , 1997). Sa surface spécifique BET a été déterminée par adsorption et désorption d'azote à l'aide d'un prototype de SORPTOMATIC 1990 THERMO. Des courbes thermogravimétrique (ATG) et thermodifférentielle (ATD) de l'argile ont

été réalisées à l'aide d'un prototype A 5c 1000c sous air. Les instruments utilisés pour les analyses chimiques sont deux spectromètres : un Agilent séries 7500 (ICP-MS) et un Ultrace 138 de Jobin Yvon (ICP-AES).

La teneur en SiO_2 de l'échantillon est obtenue par gravimétrie.

3. Résultats et discussions

3.1. Granulométrie

La figure 1 et le tableau I montrent que 47,59 % des particules de l'argile étudiée ont un diamètre inférieur à 2 μm , représentant la fraction argileuse de celle-ci.

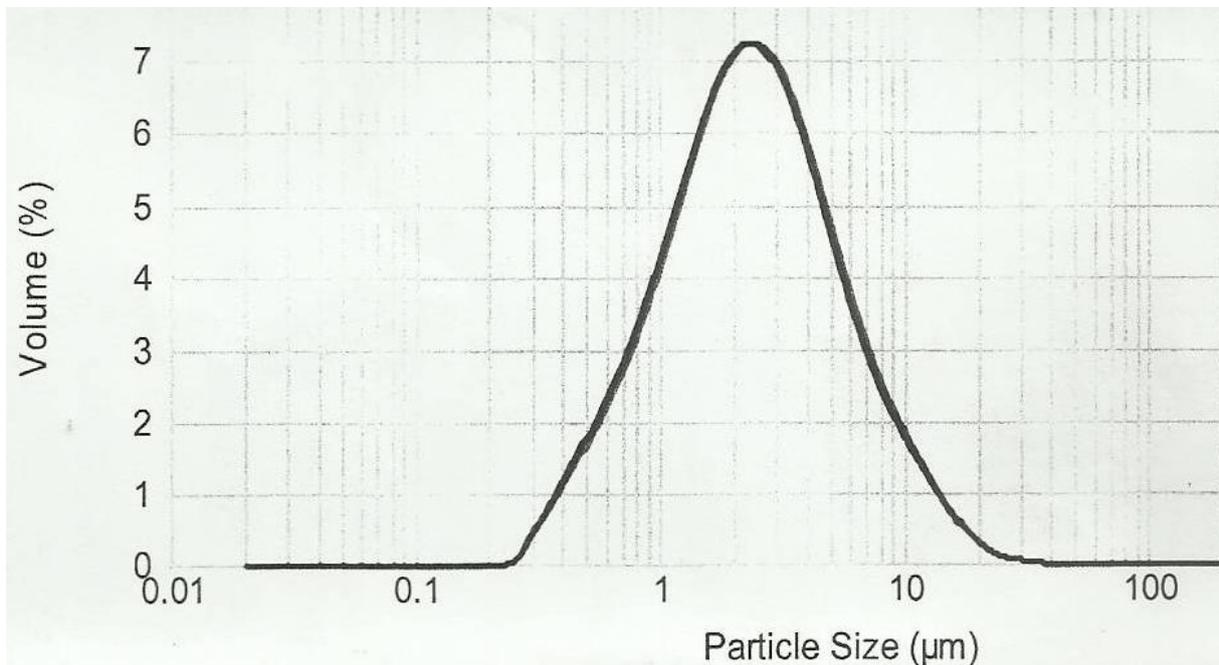


Figure 1 : répartition des particules en fonction de leur diamètre

Tableau I : distribution des particules en suspension selon leur diamètre

Diamètre des particules (μm)	1	2	10	20	30
% des particules	19,67	47,59	96,78	98,88	100

3.2. Analyses par diffraction des rayons X

Chaque famille argileuse se caractérise par une valeur de d du plan (001). Les réflexions principales $d(001) = 3,34 \text{ \AA}$; $d(001) = 7,19 \text{ \AA}$; $d(001) = 15,37 \text{ \AA}$ et $d(001) = 10 \text{ \AA}$ de la figure 2 (a) indiquent la présence respectivement du quartz, de la kaolinite, de la smectite et de l'illite (Brindley et Brown, 1980; Eslinger et Peaver, 1988) dans l'argile.

Sur la même figure 2, le pic à $17,14 \text{ \AA}$ du diffractogramme (b) de la fraction argileuse

traitée à l'éthylène-glycol confirme la présence de la smectite; Celui à $10,31 \text{ \AA}$ du diffractogramme (c) de la fraction argileuse traitée à l'hydrazine et l'absence de pic autour de 7 \AA sur le diffractogramme (d) de la fraction argileuse chauffée à 490°C confirment la présence de la kaolinite.

La persistance d'un pic autour de 10 \AA sur l'ensemble des diffractogrammes de la figure 3 confirme la présence de l'illite (Brindley et Brown, 1980, Moore and Reynolds, 1989).

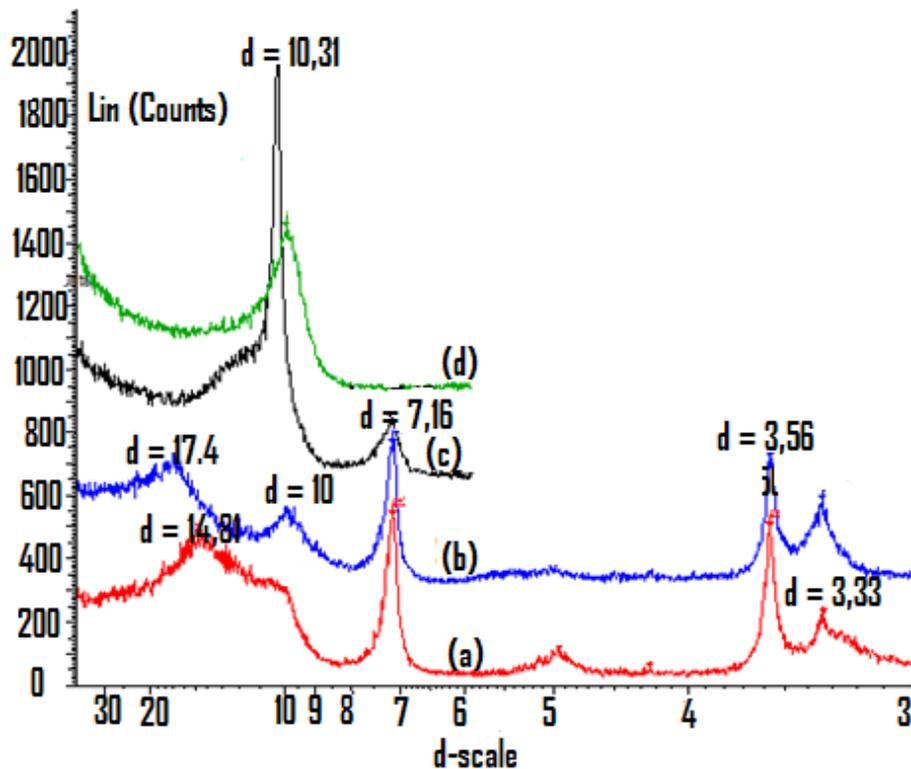


Figure 2 : Diffractogramme RX de la fraction argileuse: non traitée (a), traitée à éthylène-glycol (b), traitée à l'Hydrazine (c), chauffagée à 490°C (d).

3.3. Abondance relative des minéraux argileux de l'échantillon

La figure 3 donne les surfaces des pics de réflexion des minéraux argileux (smectite (M), kaolinite (K), illite (I) et interstratifié

illite/smectite (I-M)) du diffractogramme de la roche totale brute (Ian Ianford et Louër, 1996). Chaque surface est proportionnelle à la concentration du minéral dans l'argile. La figure 4 donne le

pourcentage de chaque minéral argileux: smectite 34%, kaolinite 24%, l’illite 17% et l’interstratifié illite/smectite 25%, soit 59% d’argiles gonflantes et 41% d’argile

non gonflantes. Cette composition minéralogique de l’argile indique qu’elle est mixte (semi-kaolinitique et semi-smectitique).

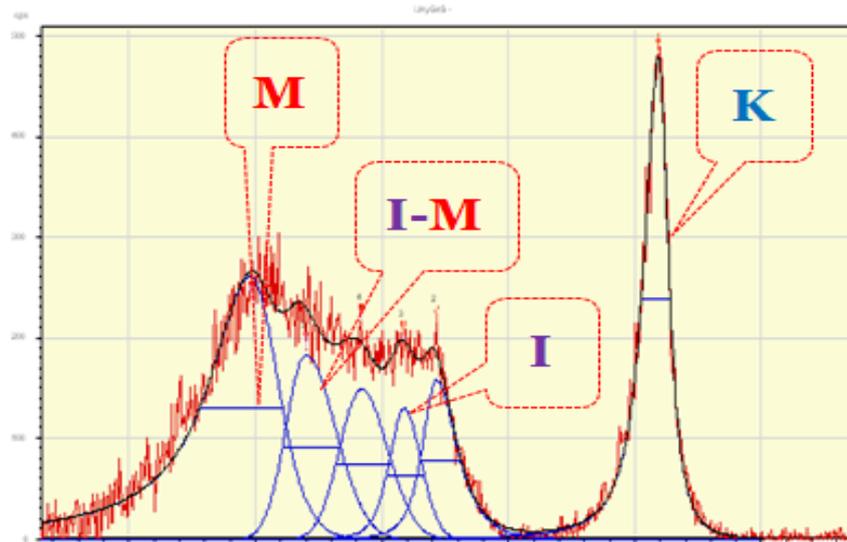


Figure 3 : Surface des pics : M (smectite) ; K (kaolinite) ; I (illite) ; M-I (illite/smectite)

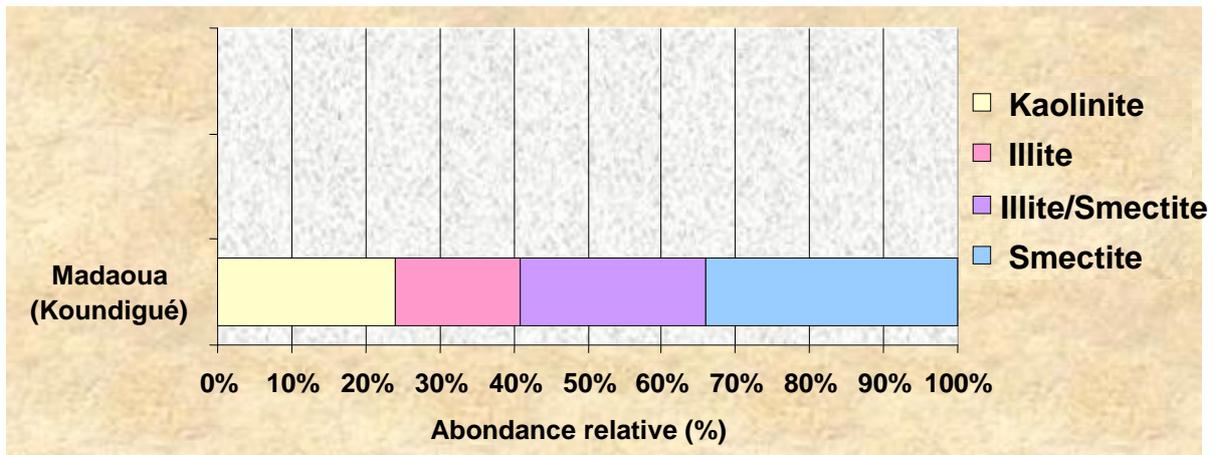


Figure 4 : Abondance relative des minéraux argileux (kaolinite, illite, smectite, illite/smectite)

3.4. Analyses chimiques

Tableau II : pourcentages en masse de certains oxydes de l’argile étudiée.

Oxyde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	PF	Total
% masse	54,50	16,71	6,94	0,63	2,77	0,45	0,29	0,22	16	98,51

PF= perte au feu

Le ratio $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ de 3,26 est supérieure à la valeur classique des bentonites qui est de 2,7. Cette différence indique la présence de quartz libre dans la fraction argileuse (Besq et al, 2003).

3.5. Spectrométrie Infra Rouge (IR)

La spectrométrie Infra Rouge a été utilisée pour compléter les autres études (Heller-Kallai, 2001). Les bandes d'absorption situées à : 1003 cm^{-1} ; et 3691 cm^{-1} (figure 5) sont en accord avec la DRX indiquant la présence de la kaolinite dans l'argile (Salerno et al, 2001 ; Farmer, 1974 ; Russel et Fraser, 1996 ; Madejova', 2003). La bande à 1628 cm^{-1} est attribuable aux

flexions des liaisons H–OH des molécules d'eaux structurales et celle à 912 cm^{-1} aux vibrations de flexion des groupements Al–Al–OH et Al–Mg–OH, indiquant la présence de la smectite (Madejova' et al, 1998 ; Caillere et al, 1982). La présence simultanée des bandes à 3620 cm^{-1} et à 912 cm^{-1} indique que la smectite est dioctaédrique (Borchardt, 1977). Selon Van Olphen et Fripiat (Van Olphen et Fripiat, 1979) la bande au voisinage de 750 cm^{-1} indique la présence de l'illite. Ces résultats sont en accord avec ceux de la DRX. Ils confirment la présence de la montmorillonite, de la kaolinite et de l'illite dans l'argile étudiée.

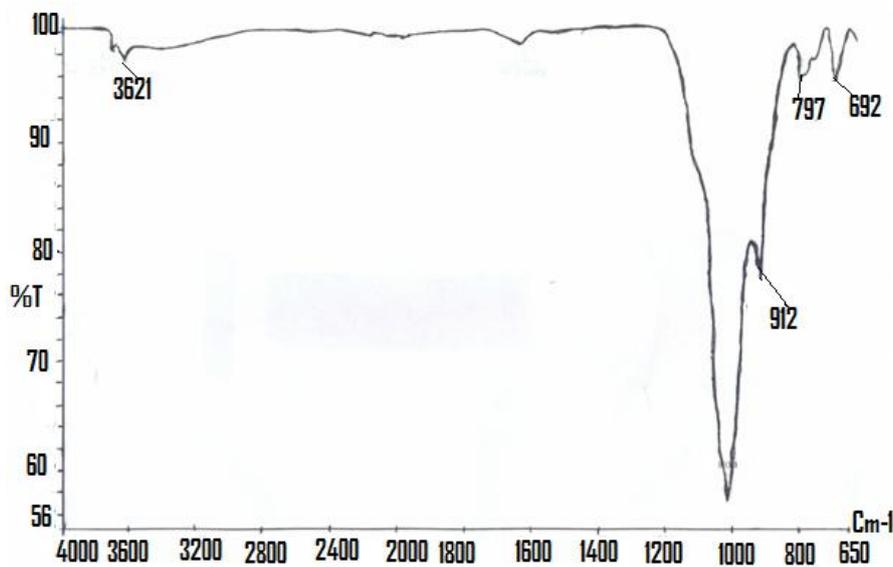


Figure 5 : Spectre Infra Rouge de la roche totale.

3.6. Analyses thermiques

Sur la figure 6, le pic endothermique situé entre 20°C et 150°C de la courbe ATD, indique le départ de l'eau de surface. Ce départ est confirmé par la perte de masse

d'environ 7,6% dans cet intervalle de température. La forte intensité du pic indique la présence d'une phase gonflante (smectite) interstratifié avec une phase non gonflante (illite) (Srasra, 1987). Le pic

endothermique entre 400-600°C accompagné d'une perte de masse d'environ 5% est associée à une déshydroxylation selon la réaction $2(\text{OH}) \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Or}$ (r, résiduel) (Wolters et Emmerich, 2007 ; Ayaria et al, 2005 ; Yurdakoc et al, 2008). Le pic

exothermique vers 920°C montre la transformation structurale de la kaolinite en un nouveau silicate, la Mullite (Gaudette et al, 1966 ; Grim et Kulbicki, 1961). Ces résultats sont en accord avec les conclusions antérieures.

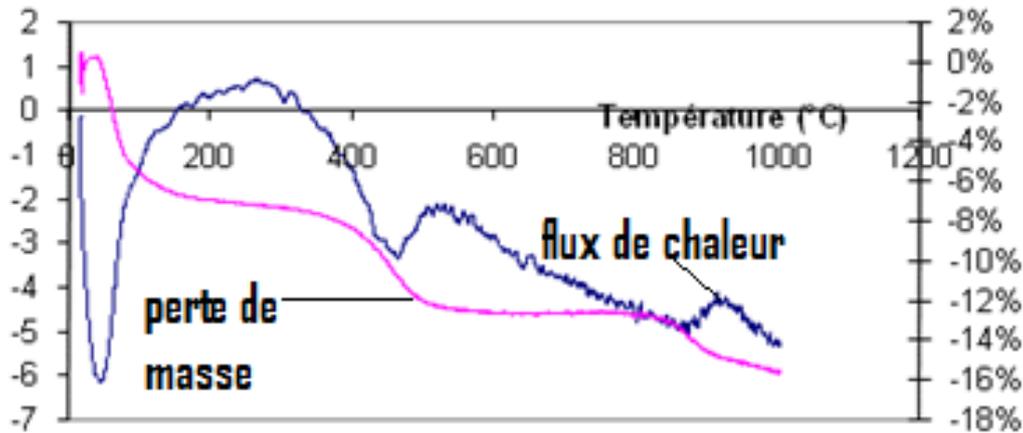


Figure 6: Thermogramme ATD-ATG de la roche totale

3.7. Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) de l'échantillon est 0,44 meq/g, valeur comprise entre celle de la kaolinite (0,05-0,15) et celle de la smectite (0,8-1,5). Elle confirme le fait que l'argile étudiée est mixte (semi-kaolinitique et semi-smectitique).

3.8. Isotherme d'adsorption et de désorption de l'azote

L'isotherme d'adsorption et de désorption à l'azote (figure 7) de l'échantillon présente une boucle d'hystérésis similaire au type H3 de la classification IUPAC, et type II (Brunauer et al, 1940 ; Rouquerol et al, 1999). Cette hystérésis révèle la présence de pores en fentes et des particules en feuillets. Elle indique également que l'argile est constituée essentiellement de mésopores.

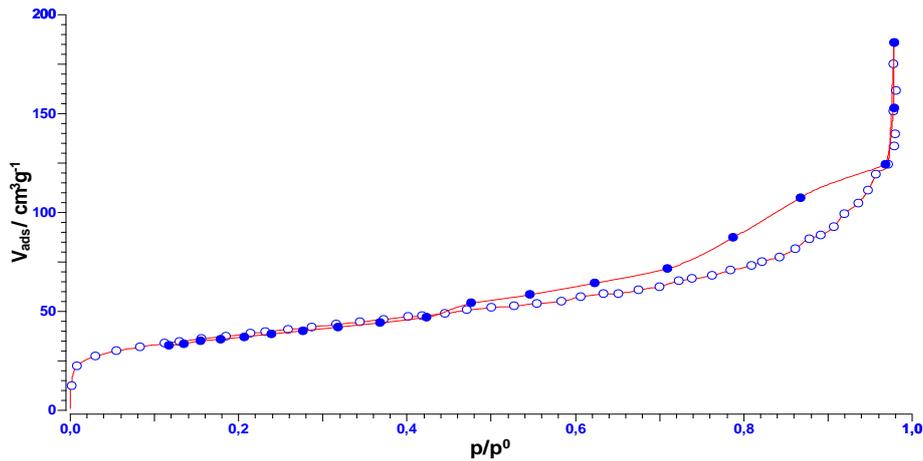


Figure 7: Isothermes d'adsorption et de désorption de la vapeur d'azote par l'argile de Koundigué.

3.9. Surface spécifique et porosité

La surface spécifique BET de l'échantillon (figure 8) est $133 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Elle est largement

en deçà de celle d'une smectite pure (entre $750\text{-}800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), par contre supérieure à celle d'une kaolinite ou d'une illite pure. Elle montre que l'argile est mixte.

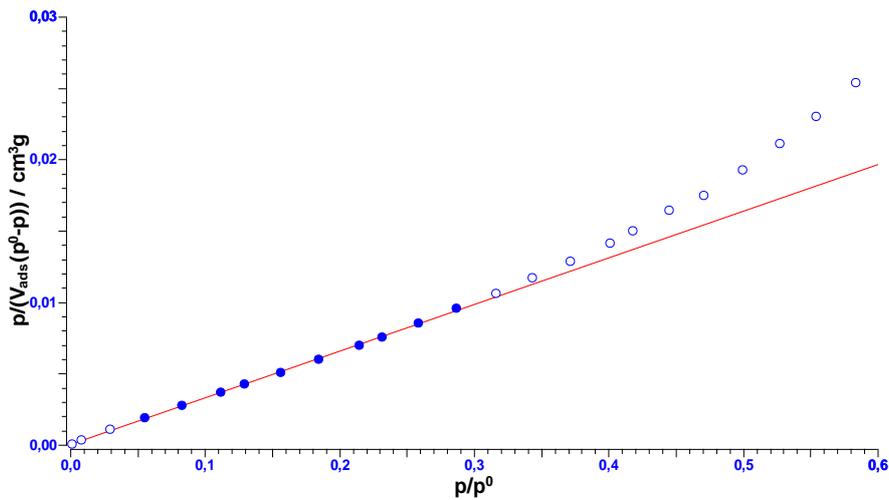


Figure 8 : Application de la méthode BET à l'argile de Koundigué

3.10. Volumes et répartition des pores

La figure 9 donne le volume spécifique de micropore, $V_m = 0,0257 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, de micro-

mésopore spécifique $V = 0,175 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Elle a permis de déterminer le volume de mésopore spécifique $V_{me} = V - V_m = 0,175 - 0,0257 = 0,149 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.

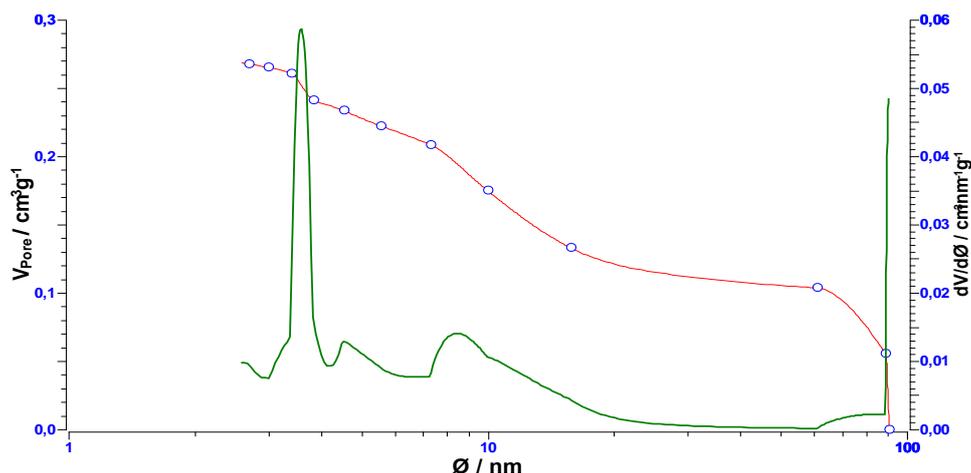


Figure 9 : Application de la méthode B.J.H à l'argile de Koundigué

Conclusion

Les résultats des différentes analyses minéralogiques, chimiques et physico-chimiques effectuées sur l'argile de Koundigué de la région de Tahoua au Niger montrent qu'elle est constituée essentiellement de smectite, de kaolinite et d'illite comme minéraux argileux associés. La surface spécifique et la structure des pores de cette dernière montrent qu'elle pourrait être utilisée dans des applications en catalyse ou comme support d'adsorption.

Références bibliographiques

Auboiroux. M, (1998); Affinité de différents cations métalliques (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) pour une montmorillonite calcique. Expérimentation et applications. *Thèse* Université d'Orléans. France.

Ayaria, F., Srasrab, E., Trabelsi-Ayadia, M, (2005); Characterization of bentonitic clays

and their use as adsorbent. *Desalination* 185; 391–397.

Bereket. G, Aroguz. A. Z, Ozel. M. Z, (1997); Removal of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite. *Journal of Colloid and interface science*. Iss 2, Vol 187; 338-343.

Bergaya. F, Lagaly. G, (2006); General introduction: clays, clay minerals, and clay science, chap.1. In: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science*. Development of Clay Science, vol. 1. Amsterdam, pp 1–18

Bergaya. F, Vayer. M, (1997); CEC of clay, Measurement by adsorption of a copper ethylene diamine complex. *Appl. Clay. Sci.*, 12; 275–280.

Besq,A, Malfoy. C, Pantet. A, Monnet,P, Righi,D, (2003); Physicochemical characterisation and flow properties of some bentonite muds, Received 30 January 2002; accepted 16 April
Borchardt, G.A, (1977); Montmorillonite and other smectite minerals. In: Dixon, J.B., Weed, S.B. (Eds.), *Minerals in Soil Environments*.

Soil Science Society of America, Madison, Wisconsin, pp. 299–330.

Brigatti. M. F., Corradini. F., Franchini. G. C., Mazzoni. S., Medici. L., Poppi. L., (1995); Interaction between montmorillonite and pollutants from industrial waste-water: exchange of Zn^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solution, *Applied Clay Science*, 9; 383-395.

Brindley. G. W., Brown. G., (1980); Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification. Mineralogical society, London.

Brunauer. S., Deming. L. S., Deming. D. M., Teller. E., (1940); On the theory of the van der Waals adsorption on gases. *Journal of the American Chemical Society* 62; 1723–1732.

Caillere. S., Henin. S., Rautureau. M., (1982); *Minéralogie Des Argiles*, Vol I and II, Masson, Paris.

Chamayou. H., Legros. J. P., (1989); Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol. Presses Universitaires de France, Paris.

Eslinger and Peaver, (1988); Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA.

Farmer. V. C., (1974); The Infrared Spectra of Minerals, *Mineralogical Society*, Monograph 4, London.

Gaudette et al, (1966); The nature of illite. *Clay and Clay Mineral.* 13; 33–48.

Grim. R. E., (1968), *Clay Mineralogy*, 2nd ed. McGraw-Hill, New York (, R. E, R. E).

Grim. R.E, Kulbicki. G., (1961); Thermal of clay analysis. *Amer. Min.* 46 ; 1329–1333.

Heller-Kallai. L., (2001); Protonation–deprotonation of dioctahedral smectites. *Appl. Clay Sci.* 20; 27-38.

Ian Ianford. J, Louër. D, (1996); Powder diffraction, *Rep. Prog. Phys.* vol. 59; pp 131–234.

Madejova'. J, Bujda'k. J, Janek. M, Komadel. P, (1998); Comparative FT-IR study of the structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. *pectrochimica Acta A*, 54; 1397-1406.

Madejova'. J, FTIR (2003); Techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy* 31; 1–10.

Mantin. I, (1969); Mesure de la capacité d'échange cationique des minéraux argileux par l'éthylène diamine et les ions complexe de l'éthylènediamine. *C.R. Sci. Paris Vol 1*; 269; 815–818.

Moore and Reynolds, (1989); X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press.

Moore. D, Reynolds Jr R. C. M; (1997), X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford University Press, Oxford.

Rouquerol. F, Rouquerol. J, Sing. K, (1999); Adsorption by Powders and Porous Solids. Academic Press, London.

Russel J. D, Fraser A. R, (1996); Infrared methods. *Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods / ed. par M. J. WILSON.* London : Chapman and Hall,) p. 11-67.

Salerno. P, Asenjo. M. B, Mendioroz. S, (2001); Influence of preparation method on

thermal stability and acidity of Al-PILCs, *Thermochimica Acta*, 379; 101-109.

Srasra. E, (1987); Caractérisation minéralogique, propriété physico-chimique et application des argiles du gisement Haidoudi ; The'se de 3^e cycle. Fac. Sc. Tunis. Univ. Tunis II.

Tan. K, (1991); Principles of Soil Chemistry, 2nd ed. Marcel Dekker New York.

Van Olphen. H, Fripiat. J. J, (1979); Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals. Pergamon Press , Oxford.

Wolters, F., Emmerich, K, (2007); Thermal reactions of smectites — relation of dehydroxylation temperature to octahedral structure. *Thermochimica Acta* 462; 80–88.

Yurdakoc., M., Akçay, M., Tonbul, Y., Ok, F., Yurdakoc., K, (2008); Preparation and characterization of Cr- and Fe-pillared bentonites by using CrCl₃, FeCl₃, Cr(acac)₃ and Fe(acac)₃ as precursors. *Microporous and mesoporous materials* (ISSN: 1387- 1811) vol. 111; 211–218.

CARACTERISATION PHONIQUE DE TROIS MATERIAUX LOCAUX UTILISES DANS LA CONSTRUCTION DE L'HABITAT AU BENIN.

PHONIC CHARACTERIZATION OF THREE LOCAL MATERIALS USED IN HABITAT CONSTRUCTION IN BENIN.

Aristide Comlan HOUNGAN^{a,b}, Christophe AWANTO^a, Malahimi ANJORIN^a,
Armand Ayihaou DJOSSOU et Antoine. VIANOU^a.

^aLaboratoire d'Énergétique et de Mécanique Appliquées, École Polytechnique d'Abomey-Calavi, 01 BP 2009, Cotonou (Bénin)

^bInstitut Universitaire de Technologie (IUT Lokossa), BP 133 Tél +229 22 41 13 66 /+229 97328255/+229 64007491

hounaris@yahoo.fr

RÉSUMÉ : Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'amélioration du confort acoustique dans le bâtiment et porte en particulier sur la caractérisation phonique de matériaux locaux utilisés dans la construction de l'habitat au Bénin. Un dispositif expérimental de mesure de l'isolement acoustique normalisé des matériaux a été conçu, réalisé et testé au Laboratoire d'Énergétique et de Mécanique Appliquée (LEMA). Des séries de mesure sur des échantillons de béton, de la terre stabilisée avec du ciment et du composite ciment-bois ont contribué à mettre en place une banque de données relative à l'isolement acoustique normalisé de ces matériaux en fonction de la fréquence du son. Les résultats obtenus permettront aux architectes d'opérer des choix de matériaux de forte performance phonique qui pourront être utilisés dans la construction.

Mots clés : Confort acoustique, isolement acoustique, matériaux locaux, composite ciment-bois.

ABSTRACT: The scope of this work is the improvement of the acoustic comfort in the building. It relates particularly to the characterization of local phonic materials used in habitat. An experimental set was designed and tested in the Laboratory of Applied Energy and Mechanics. Series of measurement were conducted on concrete sample, cement stabilized laterite and wood-cement composite. This allowed building a data bank relating to the standardized acoustic insulation of these materials according to the sound frequency. The results obtained will make it possible to the architects to operate choices of materials of high phonic performance which could be used in the habitat construction.

Keywords: Acoustic comfort, Acoustic insulation, local materials, wood-cement composite.

1. INTRODUCTION

La pollution sonore est un problème essentiel dans le monde entier. Au Bénin, la nuisance sonore est devenue au fil des années une des préoccupations essentielles des autorités à charge de la santé et de l'environnement. La nécessité de préserver un milieu de vie et de travail sain a poussé l'État Béninois à la publication d'un décret (Houngan C. A. 2003) portant réglementation du bruit en République du Bénin.

Selon l'Organisation Mondiale de la Santé (O.M.S), le bruit est un phénomène acoustique produisant une sensation auditive désagréable et gênante (Houngan C. A., 2003). Le bruit est un ensemble de son pur de fréquences différentes.

Au Bénin les bruits de la rue, les bruits industriels, des chantiers de construction, des garages et travaux de manutentions, les bruits d'individus ou de regroupement d'individus et ceux dus aux aéronefs sont en constante augmentation (MEHU, 2001) et ont des effets nocifs sur la santé de la population. En effet l'oreille moyenne est lésée par le bruit quand le niveau sonore est supérieur à 120 dB (décibels) ce qui peut entraîner la rupture du tympan.

Les études de Laboratoire mettent en évidence les variations du rythme cardiaque en présence du bruit (Deoux S. *et al.*, 1995) Le bruit est directement responsable de modification des performances, ou de la perte de vigilance lorsque le niveau sonore dépasse 70 dB (Rosi M., 1986). De nombreux travaux lient le bruit au retard du développement intellectuel de l'enfant (Loyez R. P., 1998).

Les perturbations du sommeil sont un bon indicateur de la gêne occasionnée par les bruits.

Face à cette situation, il est donc impératif de déterminer les performances phoniques des matériaux de construction afin d'améliorer le confort acoustique dans le bâtiment.

Le présent travail est essentiellement consacré à la détermination de l'isolement acoustique normalisé de trois matériaux locaux de construction : béton, composite ciment bois, terre stabilisée au ciment. La première partie de cette étude a pour objet la présentation du dispositif expérimental et la fabrication des échantillons instrumentés. Dans une seconde partie nous nous intéressons à l'expérimentation, à l'analyse et à l'interprétation des résultats.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1. Dispositif expérimental

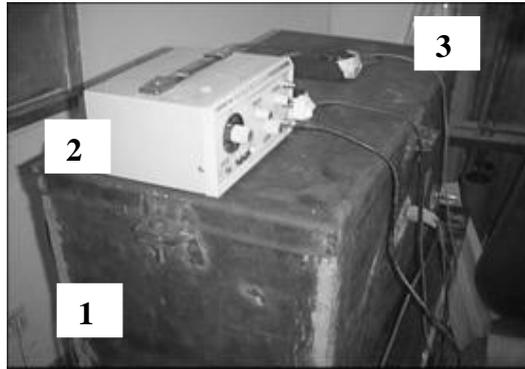


Figure 1 : Dispositif expérimental : 1. double enceinte, 2. générateur basse fréquence, 3. Sonomètres

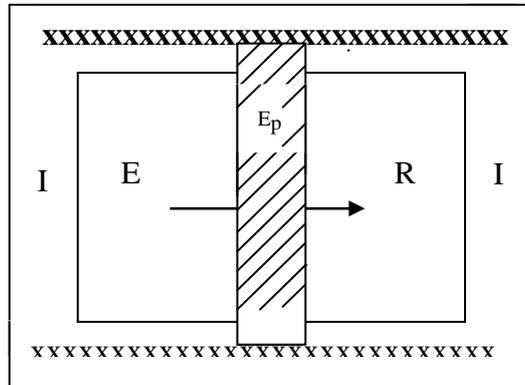


Figure 2 : Schéma de description du dispositif expérimental : E : Local émission, R : Local réception, E_p : Eprouvette, I : Isolant acoustique

Le dispositif de mesure est représenté sur la figure 1. Il a été conçu (Houngan C. A., 2003) et réalisé au laboratoire, en tôle galvanisée. Deux modèles ont été fabriqués en deux caissons schématisés sur la figure 2. Pour le modèle 1 chaque caisson a un volume de $0,12 \text{ m}^3$ et pour le modèle 2 chaque caisson a un volume de $0,42 \text{ m}^3$

2.2. Matériels utilisés pour les mesures

Les matériels utilisés sont les suivants :

- deux caissons constituant le local d'émission et de réception
- un caisson extérieur
- un générateur basse fréquence
- deux haut-parleurs ;
- deux sonomètres de précision comportant chacun un microphone. La plage de mesure de ces appareils varie de 50 dB à 130 dB.

Les éprouvettes : (500 mm × 500 mm × 150 mm) et (750 mm × 750 mm × 150 mm).

Le tableau I donne le dosage des éprouvettes utilisées.

Les composites ciments bois sont obtenus par moulage du mélange de la sciure de bois et du ciment. Le procédé de fabrication est basé sur les méthodes de fabrication de bétons classiques. Les copeaux ou sciures sont tamisés, minéralisés puis agglomérés au ciment. Le mélange obtenu est tassé ou pressé dans les moules jusqu'au durcissement complet du composite (Tchéhouali A. D. *et al.*, 2002a, 2002b). Ils sont utilisés comme panneaux de

séparations intérieures dans les habitations, hourdis à corps creux dans les planchers, faux plafonds.

La terre de barre est utilisée dans les régions les plus reculées du Bénin pour la construction de l'habitat. De nos jours, la terre est stabilisée avec du ciment afin de renforcer la résistance des bâtiments.

Le ciment que nous avons utilisé a été fabriqué par la Société des Ciments d'Onigbolo (SCO). Nous l'avons utilisé pour confectionner les échantillons (Tchéhouali A. D., 2002).

Tableau I : Dosage des éprouvettes utilisées pour les essais

Eprouvette	Eau (kg)	Ciment (kg)	Sable (kg)	Gravier (kg)	Terre rouge (kg)	Sciure (kg)
Composite ciment bois	110	65	-	-	-	46,5
Terre stabilisée	60	25	-	-	160	-
Béton	25	42,7	82,9	143,3	-	-



Figure 3 : Échantillon du composite bois ciment



Figure 4 : Echantillon de terre stabilisée et du béton

3. FORMULATIONS MATHEMATIQUES

L'isolement acoustique est le résultat de l'isolation (Lewy S., 2001). Il est défini par la norme Française (NF S31-045, 1993) comme :

- un affaiblissement d'un même son entre deux points donnés situés de part et d'autre d'un obstacle.

$$R_b = L_1 - L_2 \quad (\text{dB}) \quad (1)$$

La réglementation connaît d'autres indices pour caractériser l'isolation acoustique. Ces indices tiennent plus ou moins compte des

Isolement acoustique normalisé :

$$D_n = L_1 - L_{2n} \quad (\text{dB}) \quad (2)$$

Où le niveau de pression L_{2n} est normalisé pour une aire équivalente d'absorption de 10 m^2 ; on obtient alors :

4. EXPERIMENTATIONS

En ce qui concerne l'isolation des deux cabines, nous avons pensé faire le vide avec une pompe à vide car le son ne se propage pas dans le vide, mais cette réflexion a été confrontée à des difficultés, entre autre la non disponibilité de la pompe. Dans un premier temps du caoutchouc de chambre à air a été utilisé pour l'isolation, ce qui a abouti à une diminution sensible du niveau sonore. Mais, le souci d'améliorer l'isolation et ainsi permettre uniquement la

- une différence de niveau d'intensité acoustique résultant de ce phénomène.

Si dans un local on émet un niveau sonore L_1 et que de l'autre coté d'une cloison on recueille le niveau sonore L_2 , l'isolement brut entre les deux locaux exprimé en dB est donné par la relation suivante :

transmissions latérales, c'est-à-dire des transmissions dans la salle de réception à travers une chaîne de plusieurs structures mécaniques :

$$D_n = L_1 - L_2 + 10 \log \left(\frac{10}{A_2} \right) \quad (\text{dB}) \quad (3)$$

Où A_2 représente l'air d'absorption équivalente du local 2 en m^2 .

transmission du son dans la salle de réception à travers l'éprouvette instrumentée nous a conduit à expérimenter la sciure de bois. Ainsi dans une cabine $500 \text{ mm} \times 500 \text{ mm} \times 500 \text{ mm}$, nous mettons de la sciure de bois jusqu'à 25 cm de haut et nous insérons le haut-parleur relié au générateur basse fréquence. Nous mettons ensuite de la sciure sur le haut-parleur protégé en variant les épaisseurs de 2 à 10 cm et nous mesurons le niveau sonore. Les résultats sont résumés dans le tableau II.

Tableau II : Validation du choix de la sciure de bois pour l'isolation des cabines

Isolation acoustique (cm)	Niveau sonore dans la salle d'expérimentation suivant les fréquences normalisées (dB)					
	125 Hz	250 Hz	500 Hz	1000 Hz	2000 Hz	4000 Hz
2	64	58	65	71	67	67
4	63	52	55	52	-	-
6	62	51	55	-	-	-
8	60	58	51	-	-	-
10	60	52	52	-	-	-

Le tiret dans le tableau signifie que le niveau sonore est en dessous de la plage inférieure de mesure qui est de 50 dB.

Le tableau II traduit le niveau sonore en fonction de la fréquence selon l'épaisseur de la sciure. L'analyse montre que la sciure de bois permet de masquer les fréquences aiguës lorsque l'épaisseur e atteint 6 cm ; ce qui est intéressant car ce sont ces fréquences qui assourdissent. Puisque la manipulation a été conçue pour le vide avec un espace de 7,5 cm, les essais ont été effectués avec une épaisseur de sciure de 7,5 cm.

5. PROCEDURE DE MESURE

L'éprouvette à tester sert de cloison entre les cabines émettrice et réceptrice.

L'ensemble est mis dans une autre cabine plus grande contenant de la sciure de bois

sur une hauteur de 7,5 cm. Nous remplissons l'espace libre restant de manière à noyer les deux cabines dans la sciure. A l'aide de son couvercle, nous fermons la grande cabine avec des vis.

Dans la cabine émettrice se trouve deux (2) haut-parleurs et le sonomètre.

La cabine réceptrice contient le capteur du sonomètre.

Le générateur de bruit est mis en marche et nous faisons varier la fréquence pour les six bandes normalisées d'octave 125 Hz, 250 Hz, 500 Hz, 1000 Hz, 2000 Hz, 4000 Hz.

A chaque fréquence nous mesurons les niveaux de pressions sonores dans les salles d'émission et de réception à l'aide des sonomètres.

Chaque test est repris six fois de suite et nous faisons la moyenne des résultats.

Les courbes caractéristiques des matériaux ont été tracées. Les figures 5 et 6 illustrent l'isolement acoustique normalisé du béton, de la terre stabilisée au ciment.

6. RESULTATS

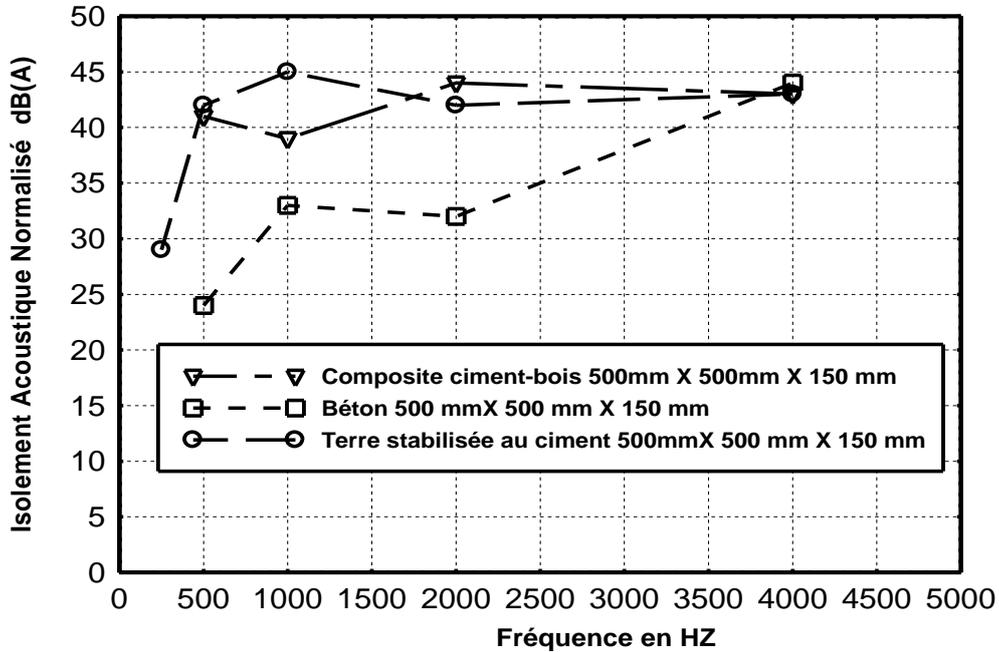


Figure 5 : Modèle 1 (500 mm 500 mm 150 mm) : Courbe d'isolement acoustique normalisé des matériaux béton, composite ciment bois, terre stabilisée au ciment

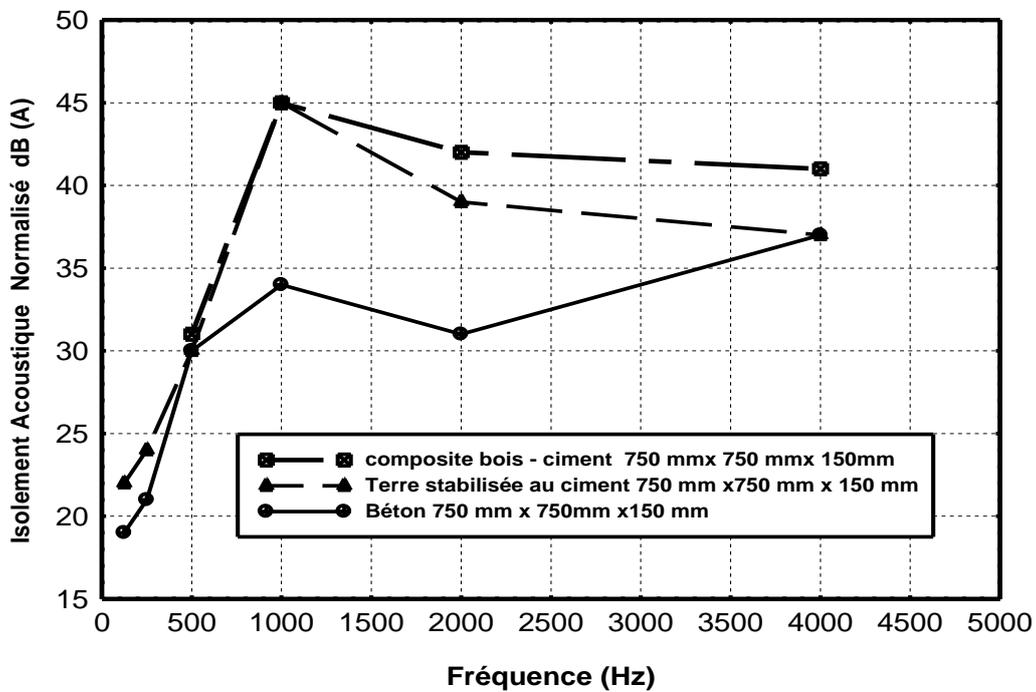


Figure 6 : Modèle 2 (750 mm 750 mm 150 mm) Courbe d'isolement acoustique normalisé des matériaux béton, composite ciment bois, terre stabilisée au ciment

Analyse des courbes d'isolement acoustique

L'analyse des courbes de la figure 5 permet de dire que les matériaux Terre stabilisée et Béton ont une même fréquence critique de 2 000 Hz. Cette fréquence est celle à laquelle la capacité de ces matériaux à transmettre le son est à son minimum. L'isolement acoustique normalisé à cette fréquence est de 42 dB (A) et 32 dB (A) respectivement pour la terre stabilisée et le Béton. Par contre pour le composite ciment - bois cette fréquence est de l'ordre de 1 000 Hz (figure 5) et L'isolement acoustique normalisé correspondant est de 39 dB (A).

L'analyse des courbes de la figure 6 montre que pour les fréquences graves, L'isolement acoustique normalisé des matériaux croit de 19 dB (A) à 45 dB (A) pour les basses fréquences de 125 Hz à 1 000 Hz. Pour une partie des médiums de 1 000 Hz à 2 000 Hz l'isolement acoustique normalisé des trois matériaux chutent, mais la pente de décroissance est plus faible. A la fréquence de 1 000 Hz le matériau composite ciment bois et la terre stabilisée au ciment présente un isolement acoustique normalisé maximum de 45 dB(A) alors que pour le béton ce pic est de 34 dB(A). Dans la plage des fréquences aiguës de 2000 Hz à 4000 Hz, l'allure des courbes de l'isolement acoustique

normalisé de la terre stabilisée au ciment et du composite ciment bois est pratiquement similaire ; on note une croissance rapide de la courbe caractéristique du béton de telle sorte que l'isolement acoustique varie de 31 dB (A) à 37 dB (A). Une comparaison de l'ensemble de ces courbes montre que les isollements acoustiques normalisés sont plus élevés pour le modèle 1 que le modèle 2.

7. EFFET DU VOLUME DES CAISSONS DE MESURE SUR L'ISOLEMENT ACOUSTIQUE

Nous avons calculé la moyenne des isollements pour l'ensemble des fréquences normalisées (Rougeron C., 1979). Ainsi le matériau performant serait celui dont l'isolement acoustique est plus élevé. Mais il faut noter que le seul chiffre ne suffit pas ; c'est pourquoi on doit associer la courbe d'isolement acoustique des matériaux en fonction des fréquences (Auguste C. *et al.*, 1964). Ainsi pour chaque modèle nous calculons la moyenne des isollements pour chaque matériau. En analysant les résultats consignés dans le tableau III, nous voyons que les matériaux Composite ciment bois et Terre stabilisée occupe les 2 premières places devant le Béton et du composite ciment bois pour les deux modèles de dispositifs expérimentaux.

On observe donc un effet de volume sur les mesures d'isolement acoustique normalisé qui n'est pas très prononcé vu l'écart faible (en moyenne 4 dB) existant entre les valeurs obtenues pour les deux modèles de dispositif expérimental utilisé. Aussi, il

faut noter que ces mesures ont été effectuées sur des échantillons nus ce qui signifie qu'en cas d'utilisation in situ, l'emploi des revêtements pourra encore améliorer les isolements acoustiques normalisés obtenus dans ce travail.

Tableau III. Isolement acoustique normalisé en dB (A)

Matériau	Modèle 1 : 500 mm × 500mm ×150 mm	Modèle 2 : 750 mm ×750 mm× 150 mm
Béton	33,2 ± 2,7	28,6 ± 2,4
Terre stabilisée au ciment	40,2 ± 2,5	32,8 ± 2,4
Composite ciment bois	41,7 ± 2,6	39,7 ± 2,6

8. CONCLUSION

La présente recherche nous a permis de tester la performance phonique de trois (3) matériaux locaux de construction au Bénin par la mesure expérimentale de leur isolement acoustique normalisé. Les résultats obtenus montrent que les matériaux béton, terre stabilisée, composite ciment- bois, présentent des isolements acoustiques qui varient respectivement de 26 à 36 dB (A), 30 à 42 dB (A) et de 37 à 44 dB (A) ; Nous pouvons donc choisir le composite ciment- bois et la terre stabilisée pour lutter contre le bruit dans le bâtiment. Il faut noter que les valeurs d'isolement ci-dessus peuvent être améliorées en augmentant l'épaisseur des matériaux et en utilisant des revêtements intérieurs.

L'étude réalisée ici pourra être étendue à d'autres matériaux en vue de l'amélioration du confort acoustique dans le bâtiment.

9. REFERENCES

- Auguste C. 1964.** *Raes, Isolation sonore et acoustique architecturale.* Éditions Chirons-Paris.
- Deoux S. Deoux P. 1995.** *Impact des nuisances de l'environnement sur la santé.* Éditions Frison – Roche, 539.
- Houngan C. A. 2003.** *Caractérisation phonique de matériaux locaux.* Mémoire de stage pratique de DEA Énergétique et Environnement. École Polytechnique d'Abomey Calavi, 82.
- Lewy S.** *Acoustique Industrielle et Aéroacoustique.* Hermès Science Europe, 561.

Loyez R. P. 1998, *Techniques des hauts-parleurs et des enceintes acoustiques*.

Dunod, Paris, 313.

Mehu. 2001. *Agenda de l'environnement*.

Bénin, 184.

NF S31-045. 1993 : *Acoustique - Mesurage du pouvoir d'isolation acoustique des éléments de construction et de l'isolement des immeubles - Mesurage en laboratoire du pouvoir d'isolation acoustique du bruit aérien des éléments de construction de petites dimensions*.

Rosi M. 1986. *Electroacoustique*. Dunod, Paris, 561.

Rougeron C. 1979. *L'isolation acoustique et thermique dans le bâtiment*. Éditions

Eyrolles, 61boulevard saint Germain-750005, Paris, 305.

Tchehouali A. D. 2001. *Contribution à la valorisation de la sciure de bois tropicaux : mise au point et caractérisation du matériau ciment sciure* Thèse de Doctorat, UAC Bénin.

Tchehouali A. D. Vianou A. Gbaguidi V. 2002. *Vers les planchers légers à partir d'entrevous en composite ciment bois*. J. Rech. Univ. Lomé (Togo) 6(2) : 121-129.

SYNTHESE DE QUELQUES DERIVES DIASTEREOISOMERES DE LA 1-(2-BENZO(B)THIOPHENYL)-1-(1-PIPERIDINO)CYCLOHEXANE OU BTCP

SYNTHESIS OF SOME DIASTEREOMERS OF 1 - (2-BENZO (B) THIOPHENYL) -1 - (1-PIPERIDINO) CYCLOHEXANE OR BTCP DERIVATIVES

Amadou T. ILAGOUMA^{1,*}, Issiaka BOUKARI², Moussa IDRISSE¹, Jean-Marc KAMENKA³.

¹ Département de Chimie, Faculté des Sciences et Techniques, Université Abdou Moumouni, BP 10662 Niamey (Niger)

² Département de Chimie, Ecole Normale Supérieure, Université Abdou Moumouni, BP 10963 Niamey (Niger)

³ Laboratoire de Chimie Thérapeutique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 8, rue de l'Ecole Normale Montpellier (France)

* Auteur correspondant : ilagoumat@gmail.com

RESUME : La BTCP est la première arylcyclohexylamine douée d'une activité dopaminergique et noradrénergique indirectes sans propriétés phencyclidiniques importantes. La synthèse des arylcyclohexylamines se fait par la réaction de Bruylants qui consiste en l'action d'un organomagnésien sur un α -aminonitrile. Toutefois cette réaction ne permettant pas d'obtenir des diastéréoisomères à partir de deux α -aminonitriles épimères (cis et trans), nous avons donc utilisé la voie à l'azide à partir des méthylcyclohexanones pour préparer des dérivés de la BTCP diastéréoisomères

Mots clés : 1-(2-benzo(b)thiophenyl)-1-(1-pipéridino)cyclohexane, système dopaminergique, récepteur de la phencyclidine, diastéroisomères, RMN ¹³C.

ABSTRACT : BTCP is the first arylcyclohexylamine endowed an indirect dopaminergic and noradrenergic activity, without significant phencyclidiniques properties. The synthesis of the arylcyclohexylamines by Bruylants reaction that involves the action of

organomagnesium compound with an α -aminonitrile. However, it's not possible, by using both epimeric α -aminonitriles, to obtain diastereomeric arylcyclohexylamines (cis and trans). We therefore used the azide way from methylcyclohexanones to prepare diastereoisomers of BTCP derivatives.

Keywords:

Benzothiophenylcyclohexylpiperidin, dopaminergic system, phencyclidine receptor, diastereomers, NMR ¹³C.

Introduction

La phencyclidine présente des effets anesthésiques, analgésiques, stimulants et déprimants qui ne sont que la résultante d'une multiplicité d'actions à l'échelle moléculaire engendrant ainsi la perturbation de tous les grands systèmes de neurotransmission (le système cholinergique, le récepteur μ des opiacés, le récepteur σ , et le système des amines endogènes (Vicent et al., 1978 ; Zukin and Zukin, 1981 ; Itzhak et al., 1985 ; Smith et al., 1977 ; Vickroy and Johnson, 1980 ; Howard et al., 1983 ; Johnson et al., 1983 ; Tourneur et al., 1982 ; Olney et al., 1987).

La recherche d'un outil moléculaire sélectif a permis d'atteindre le 1-(1-pipéridino)-1-(2-thiényl) cyclohexane ou TCP et le 1-(2-benzo(b)thiophenyl)-1-(1-pipéridino)cyclohexane ou BTCP doués de sélectivité respectivement pour le récepteur propre de la phencyclidine et pour le système dopaminergique et sans propriétés phencyclidiniques importantes. La BTCP constitue donc apparemment la première arylcyclohexylamine douée d'une activité dopaminergique et noradrénergique indirectes, sans propriétés phencyclidiniques importantes (Ilagouma, 1989).

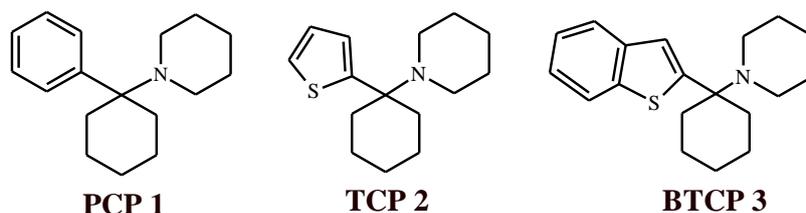


Figure 1 : la phencyclidine (PCP) et ses deux dérivés TCP et BTCP.

Notre travail entre dans un cadre de développement de la BTCP consistant à obtenir des dérivés et des analogues présentant un profil pharmacologique amélioré. Un point important consiste à synthétiser des molécules diastéréoisomères dont la sélectivité biochimique pour le complexe de recapture de la dopamine soit aussi élevée que possible. Pour ce faire des molécules dont le cycle cyclohexanique porte un substituant méthyle seront donc envisagées

pour générer des diastéréoisomères dont les effets résultant des substitutions sur le cycle pourraient moduler l'affinité au niveau d'un même site.

I. Synthèse de quelques dérivés diastéréoisomères de la BTCP

Nous utilisons une voie de synthèse générale permettant obtenir des paires de diastéréoisomères (substitution sur le cyclohexane) et qui fait appel à des réactions de type Schmidt et Curtus (Adams et al. 1947). En faisant réagir un

réactif de Grignard sur une cyclohexanone, convenablement substituée, on obtient deux alcools isomères cis et trans qui seront d'abord convertis en azides correspondants et enfin en paires d'amines correspondantes par une simple réduction des azides. Les amines primaires épimères,

par cyclisation avec un 1,5-dihalogénopentane, deviennent tertiaires.

Cette réaction (Schéma 1) se compose de quatre étapes, et c'est au cours de la dernière étape qu'interviennent la purification et la séparation des deux diastéréoisomères prévisibles.

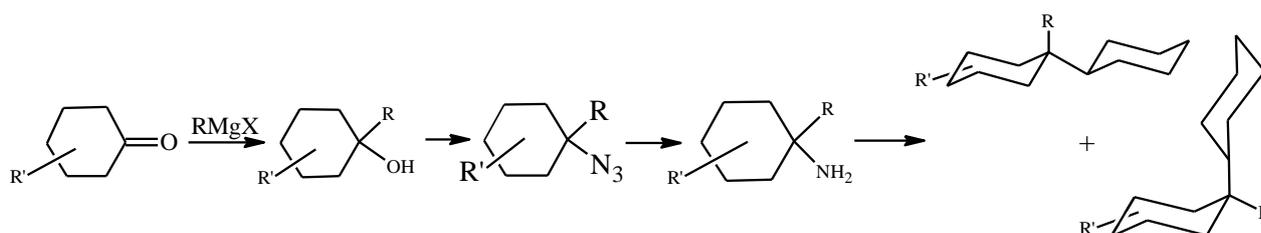


Schéma 1 : étapes de synthèse des diastéréoisomères de la BTCP.

1) Préparation des alcools

Elle est réalisée par l'action de l'iodure de 2-benzo(b)thiophényl magnésium sur de la

cyclohexanone monosubstituée (schéma 2). Une paire d'alcools (cis et trans) est obtenue après hydrolyse du complexe magnésien:

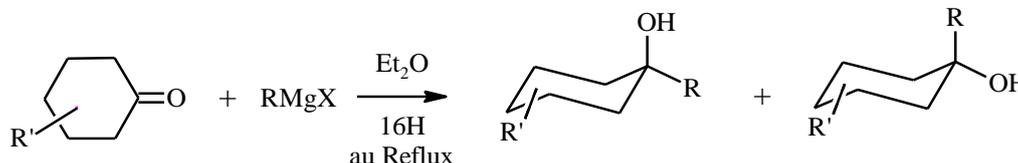


Schéma 2 : étape de l'obtention de la paire d'alcools.

Les substituants qui ont été incorporés sont R'= 4-méthyl, 3-méthyl ou 2-méthyl et sont ceux qui vont conduire aux différentes paires d'arylcyclohexylamines diastéréoisomères finales. Le mélange brut d'alcools va être utilisé dans l'étape de la préparation des azides.

2) Préparation des azides

Nous faisons réagir les alcools avec un mélange d'azidure de sodium et d'acide

trichloroacétique, comme dans le cas de la conversion de l'alcool benzylique en azide [schéma 3 (Ege et al., 1953 ; Saunders and Ware, 1958 ; Swain et al., 1953 ; Sandier and Karo, 1971)]. L'acide jouant, entre autre rôle, celui d'agent protonant facilitant la formation du carbocation qui sera attaqué par $N_3^{(-)}$.

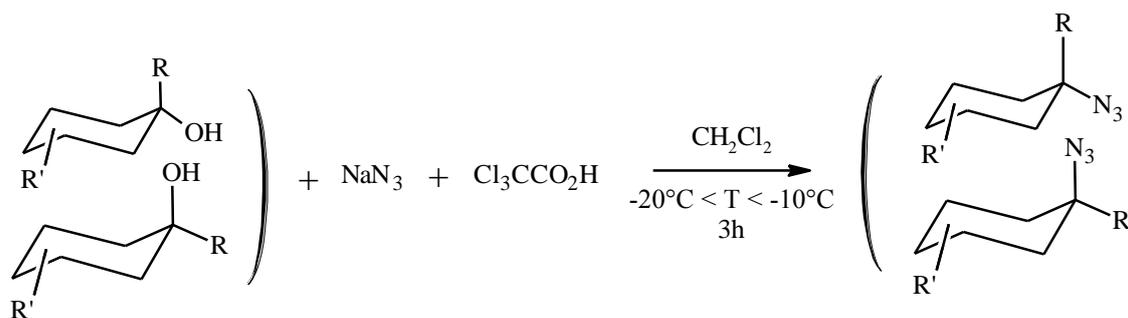


Schéma 3 : conversion des alcools en azides.

L'analyse du brut de la réaction par CCM et GC/MS révèle la formation de trois composés : deux azides isomères et un alcène
 1-(2-benzo(b)thiophényl)cyclohexène. Leurs proportions varient selon la substitution portée par le cyclohexane. Celles-ci sont résumées dans le tableau I.

Tableau I : proportions des différents produits de la réaction à l'azide,

Composés	Substituants		
	4-Me	3-Me	2-Me
Cis-azide	39	66	39
trans -azide	59	32	36
Oléfine	2	2	25

Ces résultats sont globalement conformes à ceux trouvés précédemment en série phénylée (Ilagouma and Kamenka, 2002 ; Mungall *et al.* 1975), mais ici la formation d'alcène est très fortement réduite pour les trois premières substitutions et fortement accrue avec le 2-méthyl. La substitution de l'hydroxyle procéderait par un mécanisme de type SN₁ en compétition avec une élimination de type E₁ (figure 2) conduisant aux alcènes.

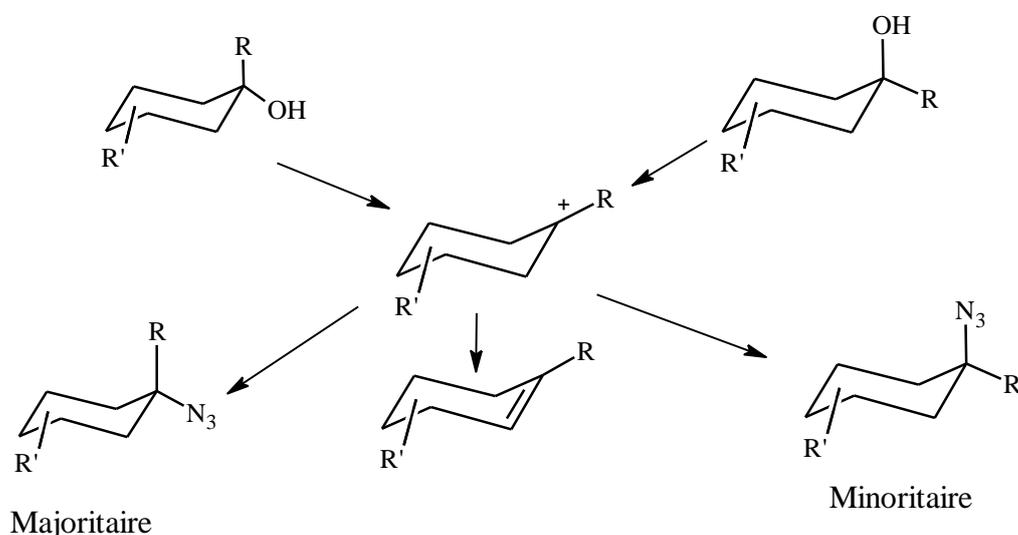


Figure 2 : passage des alcools aux azides se fait aussi avec une élimination de type E₁.

L'ion N₃⁽⁻⁾ peut donc s'introduire au niveau du carbocation par les deux modes d'approches, axial et équatorial. Le mécanisme de substitution pour les quatre types de molécules est examiné ci-dessous.

a) Cas des séries 3-Me et 4-Me cyclohexanique

Les résultats obtenus pour les substitutions cyclohexaniques en 3 et 4 correspondent logiquement à une attaque équatoriale préférentielle. Il faut cependant noter qu'une température suffisamment basse est requise, non seulement pour limiter le pourcentage de l'alcène formé (2 à 4%), mais aussi pour favoriser la formation du produit cinétique (N₃ en position équatoriale).

b) Cas de la série 2-méthyl cyclohexanique

La forme la plus stable du carbocation est celle dans laquelle existe une coplanéité du benzo(b)thiophényle et du carbocation entraînant une stabilisation par conjugaison. Cela sera difficilement réalisable avec un méthyle en position équatoriale. Il faut soit un 2-méthyl en position axiale, soit une rotation du benzo(b)thiophényle. L'un ou l'autre de ces phénomènes correspondrait à une perte de stabilité du carbocation par rapport aux séries précédentes, favorisant ainsi la réaction concurrente E₁. C'est bien ce que

l'on observe. Par ailleurs, les proportions d'azides cis et trans formés sont presque identiques et toutes les deux inférieures à celles observées pour les autres séries. Ces résultats montrent bien que l'attaque équatoriale est en partie inhibée.

3) Réduction des azides

De nombreuses méthodes permettent la transformation des azides en amines: l'hydrogénation catalytique (Chandrasekhar et al., 2006), la réduction par les hydrures métalliques (Boyer, 1951 ; Streiweiser and Wolfe, 1963), les thiols (Hagab et al., 1978), le diborane (Hassner et Levy, 1965) ou des dérivés de métaux de transition (Balderman and Kalir, 1978), l'hydrogène tellure de sodium (Suzuki and Takaoka, 1984) et la triphénylphosphine en présence d'eau (Knouzi et al., 1985) ont été essayées et abandonnées, au profit du Nickel de RANEY (Benati et al. 2006 ; Grundman, 1965) qui donne un meilleur rendement avec de nombreux avantages pratiques:

- temps de réaction très court (30 mn);
- fin de la réaction facile à contrôler;
- une simple filtration pour traiter le milieu réactionnel.

Cette réduction (schéma 4) se fait avec un rendement de l'ordre de 60%. Les

pourcentages d'amines obtenus sont indiqués dans le Tableau II.

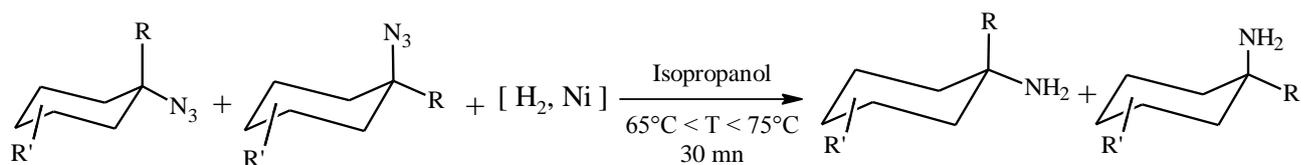


Schéma 4 : réduction des azides en amines.

Tableau II : proportion des amines primaires obtenues par réduction au Nickel de RANEY

% Composés	Substituants		
	4-Me	3-Me	2-Me
% cis-amine	39	67	53
% trans-amine	61	33	47

4) Cyclisation

Un grand nombre de réactions, permettant de passer d'une amine primaire à une amine tertiaire cyclique, a été décrit dans la

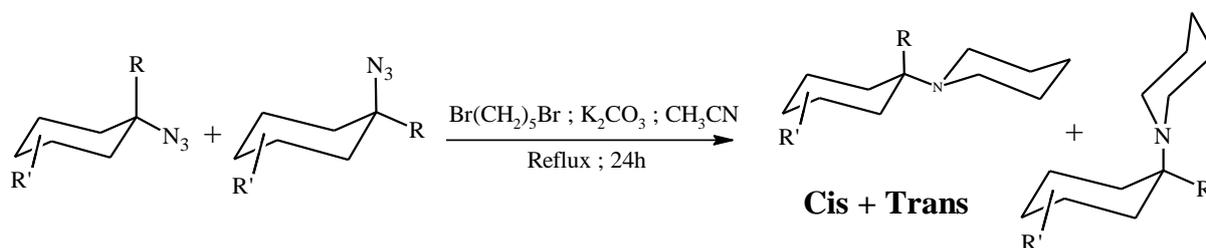


Schéma 5 : obtention du cycle pipéridinique à partir de l'azide.

Tableau III : proportions d'amines tertiaires obtenues après cyclisation.

% Composés	Substituants		
	4-Me	3-Me	2-Me
% cis	35	52	50
% trans	65	48	50

littérature. Pour la formation d'un cycle pipéridinique, on fait intervenir le plus souvent un dihalogéno-1,5-pentane (Kalir et al., 1969 ; Cambell et al., 1959 ; Raudebauch and Cromwell, 1968).

Le bicarbonate de potassium a pour rôle de consommer l'acide généré au cours de la réaction qui se fait en deux étapes : formation de l'amine secondaire puis celle de l'amine tertiaire cyclique

Les proportions d'amines cis/trans sont quelque peu différentes de celles des amines primaires car les amines axiales réagissent moins bien que les amines équatoriales.

Les molécules diastéréoisomères synthétisées sont présentées ci-dessous :

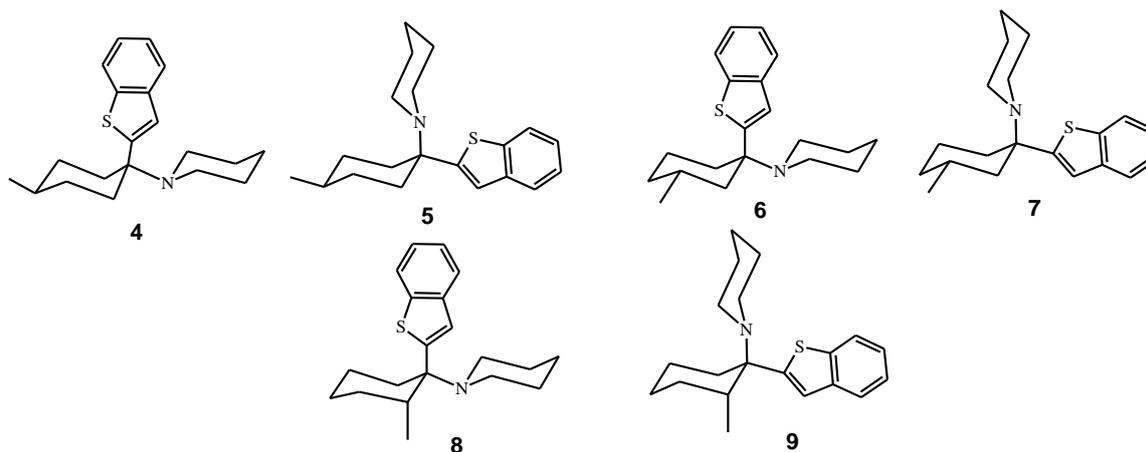


Figure 3 : paires de diastéréoisomères obtenues par la voie à l'azide.

II. Analyse des spectres RMN ^{13}C des structures synthétisées

Les spectres ont été enregistrés sur les formes chlorhydrates des composés, afin de rendre les conformations homogènes avec le noyau aromatique en axial. De ce fait, en prenant la BTCP comme référence, en utilisant les résultats obtenus précédemment en série de la PCP ou de la TCP (Kamenka and Geneste, 1981 ; El Harfi, 1982 ; Kamenka and Geneste, 1975) et en reprenant les incréments de substitution développés par BEIERBECK et SAUNDERS (Beierbeck and Saunders, 1975 ; Beierbeck and Saunders, 1976 ; Manoharan and Eliel, 1984), on attribue sans ambiguïté les conformations dans chaque paire de diastéréoisomères.

Les spectres RMN ^{13}C de tous les composés ont été enregistrés dans CDCl_3 , à 20,147 MHz, en ppm par rapport au TMS. La numérotation des carbones est indiquée sur la figure 4 et les déplacements chimiques sont portés dans les tableaux IV, V et VI qui suivent. Les valeurs soulignées peuvent être interverties.

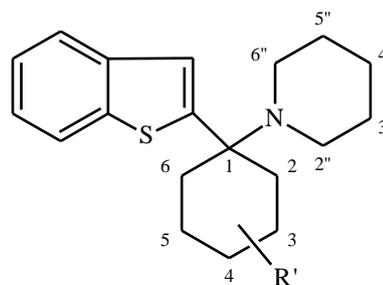


Figure 4 : numérotation des carbones étudiés par RMN ^{13}C .

Tableau IV: déplacements chimiques des carbones pipéridiniques et cyclohexaniques des composés **4** – **9**.

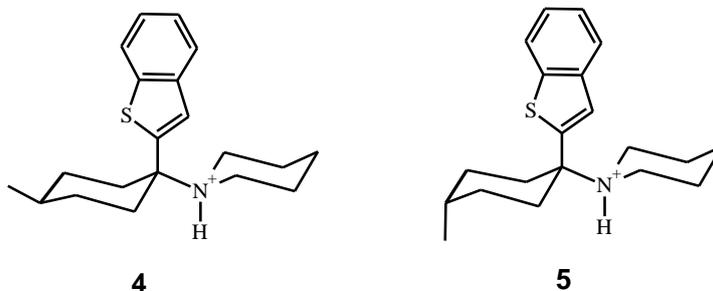
N° C	Composés					
	4	5	6	7	8	9
1	69,4	69,9	69,8	68,7	73,2	75,3
2	32,8	28,6	44,5	39,2	35,6	37,1
3	31,3	27,6	27,5	27,3	30,3	31,8
4	30,3	25,5	33,1	30,5	18,8	22,4
5	31,3	27,6	22,8	18,6	22,4	22,4
6	32,8	28,6	31,7	33,0	26,9	30,5
2''	47,5	47,3	47,5	47,3	49,3	49,5
3''	22,9	22,9	28,8	22,6	22,7	22,7
4''	22,2	22,4	22,3	22,1	22,3	22,4
5''	22,9	22,9	22,9	22,6	22,7	22,7
6''	47,5	47,3	47,5	47,4	47,3	49,0
CH₃	21,1	17,4	20,5	18,6	16,0	18,1

1) Composés 4 et 5

Pour les composés **4** (4-Me) nous observons que le méthyle induit des effets déblindants classiques en α et β compatibles avec les résultats connus pour un méthyle équatorial (tableau V). Son déplacement chimique de 21,1 ppm, correspond bien à celui attendu pour un méthyle équatorial (figure 5). On en déduit que le composé **4** est un composé trans.

Tableau V : comparaison des composés **4** et **5** avec le composé **3**

Composé	Carbone					
	2	3	4	5	6	Me
3	33	23,1	23,9	23,1	33	
4 ($\Delta\delta$)	32,8 (-0,2)	31,3 (+8,2)	30,3 (+6,4)	31,3 (+8,2)	32,8 (-0,2)	21,1
5 ($\Delta\delta$)	28,6 (-4,4)	27,6 (+4,5)	25,5 (+1,1)	27,6 (+4,5)	28,6 (-4,4)	17,4

**Figure 5 :** conformations préférentielles des chlorhydrates des composés **4** et **5**.

Les effets peu déblindants en α et β et fortement blindants en γ dans le composé **5** sont caractéristiques d'un méthyle axial, comme l'est la valeur de 17 ppm pour le signal du substituant. On en déduit que le composé **5** est un composé cis.

2) Composés 6 et 7

La comparaison des composés **6** et **3** est en principe impossible. En effet le composé **6** a été enregistré dans le DMSO, D6. On note cependant que les déplacements chimiques sont cohérents avec ceux d'un méthyle équatorial (voir tableau V). Pour

le composé **7** les déplacements chimiques observés (tableau VI) sont compatibles avec ceux attendus pour un méthyle axial en position 3. Le blindage de 18,6 ppm du méthyle peut paraître insuffisant pour un groupe axial, mais il n'en est rien car il

subit un effet δ déblindant de la part du carbone aromatique quaternaire. Par ailleurs les effets observés pour **6** et **7** sont tout à fait cohérents avec ceux observés en série PCP. **6** est donc le composé cis et **7** le composé trans (figure 6).

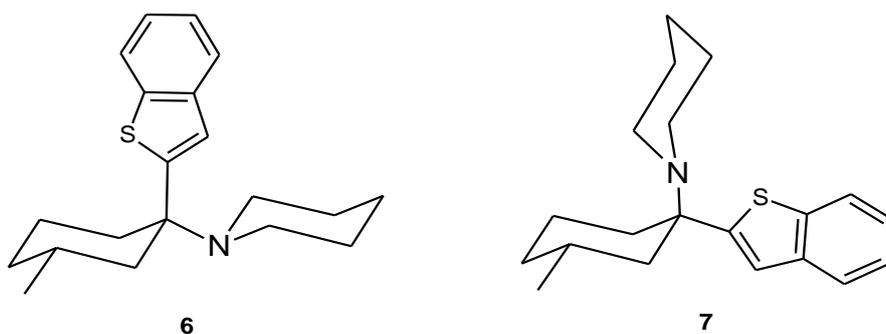


Figure 6 : conformations préférentielles des chlorures des composés **6** et **7**.

Tableau VI : comparaison des déplacements chimiques du composé **7** avec ceux du composé **3**.

Composé	Carbone					
	2	3	4	5	6	Me
3	33	23,1	23,9	23,1	33	
7 ($\Delta\delta$)	39,2 (6,2)	27,3 (4,2)	30,5 (6,6)	18,6 (-4,5)	33	18,6

3) Composés **8** et **9**

Les résultats observés (tableau VII) pour le composé **8** sont compatibles avec un méthyle axial en position 2, notamment par l'existence du blindage par effet γ des carbones 4 et 6, et par le blindage du méthyle lui-même. On note en outre que les carbones 2" et 6" (voir tableau IV) ne sont plus équivalents du fait de l'interaction δ générée par le méthyle (125). Il en résulte que le composé **8** est le composé cis

(figure 7). Le composé **9** (tableau VII) présente en C2 et C3 les déblindages caractéristiques engendrés par un méthyle équatorial. On note aussi l'interaction de type δ avec le carbone C2". Par contre, la faiblesse du déplacement chimique du méthyle (18,1 ppm) et les blindages des carbones C4, C5 et C6 sont probablement cohérents avec des déformations de cycle dues à de sévères interactions stériques. Le composé **9** correspond donc au composé trans (figure 7).

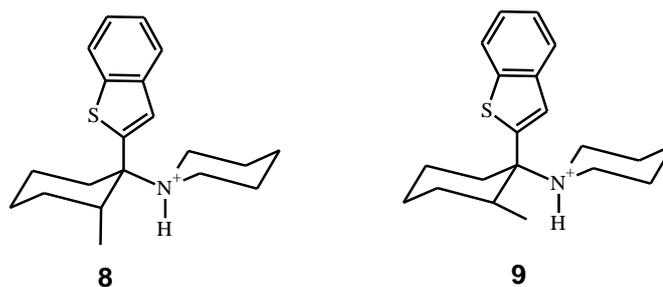


Figure 7 : conformations préférentielles des chlorhydrides des composés **8** et **9**.

Tableau VII : comparaison des déplacements chimiques des composés **8** et **9** avec ceux du composé **3**.

Composé	Carbone						
	2	3	4	5	6	2''	Me
3	33	23,1	23,9	23,1	33	47,4	
8 ($\Delta\delta$)	35,6 (+2,6)	30,3 (+7,2)	18,8 (-5,1)	22,2 (-0,7)	26,9 (-6,1)	49,3 (+1,9)	16,0
9 ($\Delta\delta$)	37,1 (+4,1)	31,8 (+8,7)	22,4 (-1,5)	22,4 (-0,7)	30,5 (-2,5)	49,5 (+2,1)	18,1

III. Conclusion :

La voie à l'azide nous a permis de synthétiser des diastéréoisomères à partir des méthylcyclohexanones. Le rendement global dépend surtout de :

- l'étape de formation de l'azide pour laquelle une température suffisamment basse (-10°C à -20°C) et un temps de réaction de l'ordre de 3 heures sont nécessaires pour limiter la formation de l'alcène et avoir une prépondérance de l'azide cinétique.
- la cyclisation, où la polarité du solvant semble jouer un rôle important.

L'homogénéité conformationnelle, liée au fait que les arylcyclohexylamines sous

forme de chlorhydrides adoptent préférentiellement la conformation à noyau aromatique axial, a permis de faire les attributions sans difficulté.

IV. Partie expérimentale

Les points de fusion non corrigés ont été déterminés en capillaire, à l'aide de l'appareil du Dr. Tottoli. Les spectres du ^{13}C ont été enregistrés sur un appareil Bruker WP 80 DS, à la fréquence de 20,147 MHz, travaillant en transformée de Fourier.

Les spectres GC/MS ont été réalisés sur un appareil HEWLETT PACKARD 5890 équipé d'un calculateur 9825 B.

Protocole opératoire

Ce protocole est commun à la préparation de différents diastéréoisomères de la BTCP

dont la partie cyclohexanique est monométhylée en position 2, 3 et 4.

1) Préparations des alcools

On prépare, dans 150 ml d'éther anhydre, le réactif de Grignard résultant de l'action de 29 g (0,112 mole) de iodo-2 benzo(b)thiophène sur 3.1 g (0,13 mole) de magnésium en tournures. On y ajoute 0,081 mole de cyclohexanone alkylée dissous dans 150 ml d'éther anhydre. On agite 12 h au reflux, le complexe est décomposé par une solution saturée froide de NH_4Cl , puis, après décantation, on extrait les eaux à l'éther (2 x 150 ml) puis au chlorure de méthylène (2 x 150 ml). Les phases organiques, séchées (Na_2SO_4), sont évaporées sous vide pour donner 17 g d'une huile jaune pâle contenant essentiellement deux alcools épimères (GC/MS: 100-250°C ; à 20°C/mn). Les résultats GC/MS du brut sont consignés dans le tableau ci-dessous.

	Masse	Temps de rétention (RT) en mn	
	m/e	Isomère 1	Isomère 2
Me en 4	246,10	14,28	14,50
Me en 3	246,20	12,20	12,42
Me en 2	246,20	7,60	7,78

La réaction suivante procédant par carbocation, la purification des alcools n'est pas nécessaire.

2) Préparation des azides

On prépare à -20^0 C une suspension contenant 7,9 g (0,12 mole) d'azidure de sodium, 69,5 g (0,6 mole) d'acide trichloracétique et 250 ml de chloroforme et fortement agitée. On y ajoute, rapidement, dissous dans 150 ml de chloroforme et à la même température, 15 g des alcools bruts obtenus précédemment. L'agitation et la température sont maintenues pendant 3 h (ou jusqu'à disparition des alcools). Le milieu pâteux obtenu est versé dans une solution froide de Na_2CO_3 . Après décantation, on extrait au chloroforme (2 x 100 ml) les phases organiques rassemblées sont lavées jusqu'à pH neutre. Après séchage (Na_2SO_4), évaporation sous vide, on récupère un résidu huileux pesant 16 g, contenant essentiellement un dérivé insaturé (très minoritaire) et deux azides épimères qui, compte tenu de leur relative instabilité, ne sont pas autrement purifiés. Les résultats GC/MS du brut sont consignés dans le tableau ci-dessous.

	Masse	Temps de rétention (RT) en mn	
	m/e	Isomère 1	Isomère 2
Me en 4	271	11,20	11,32
Me en 3	271,20	12,78	12,90
Me en 2	271,15	8,10	8,22

3) Réduction des azides

Le mélange des deux azides (15g) précédemment obtenus est dissout dans 150 ml d'isopropanol et chauffé à 65°C pendant 30 mn. On ajoute, par portions, du Nickel de Raney (en maintenant la température) jusqu'à cessation de dégagement gazeux. On chauffe alors à 70°C pendant 15 mn, on refroidit à température ambiante, et on filtre sur celite. Le filtrat, dilué au chlorure de méthylène, est lavé à l'eau, séché (MgSO₄) et évaporé sous vide, on obtient finalement un résidu huileux. Celui-ci, dissous dans HCl 10%, est lavé à l'éther (2 x 200 ml), la phase aqueuse est neutralisée par NH₄OH 20% et extraite à l'éther (2 x 200 ml).

Après séchage (MgSO₄), évaporation sous vide, on recueille un résidu huileux pesant 9 g qui contient essentiellement deux amines primaires épimères. Les résultats GC/MS du brut sont consignés dans le tableau ci-dessous.

	Masse	Temps de rétention (RT) en mn	
	m/e	Isomère 1	Isomère 2
Me en 4	245,20	9,02	9,98
Me en 3	245,20	9,20	9,60
Me en 2	245,20	7,44	7,84

4) Cyclisation

Le mélange d'amines (7g) précédent est dissout dans 100 ml d'acétonitrile contenant 6.6 g de dibromo-1.5 pentane (0.028 mole) et 7.9 g (0.057 mole) de K₂CO₃. Le mélange, fortement agité, est porté au reflux pendant 48 h puis refroidi à température ambiante. Après filtration, on ajoute 100 ml d'HCl 20%, extrait à l'éther (2 x 50 ml), les eaux acides, neutralisées par NH₄OH, sont à leur tour extraites à l'éther (3 x 50 ml). Après séchage (MgSO₄), ces éthers sont évaporés sous vide pour donner un résidu huileux rouge de 7,1 g. Celui-ci est chromatographié sur alumine Merck (activité 2-3). L'éther de pétrole élue une première fraction de 4 g de cristaux blancs de composé 5 fondant à 113-114°C et un mélange d'éther de pétrole-éther (50/50 v/v) élue une deuxième fraction de 2.3 g de cristaux blancs de composé 4 fondant à 120-121°C (38,6% rendement global à partir de la cétone). Par barbotage de HCl gazeux dans la solution étherée des bases, on fait précipiter leurs chlorhydrates, solides blancs qui, récupérés par essorage et séchés sous vide, fondent à 195-196°C (composé **5**) et à 209-210°C (composé **4**). Les résultats GC/MS des composés sous formes bases (100-250°C à 20°C/mn) du brut sont consignés dans le tableau ci-dessous.

	Masse	Temps de rétention (RT) en mn	
	m/e	Isomère 1	Isomère 2
Me en 4	313,15	10,56	10,86
Me en 3	313,25	12,26	12,62
Me en 2	313,25	10,94	11,02

V) Bibliographie

Adams R., Bachmann K.W., Fieser L.F., Johnson J.R., Snyder H. R., 1947. Dans "Organic Réactions", III, John Wiley, New York, p.308 et 338.

Balderman D., Kalir A., 1978, Synthesis 1, 24.

Beierbeck H., Saunders J. K., 1975, Can. J. Chem. 53, 1307;

Beierbeck H., Saunders J. K., 1976, Can. J. Chem. 54, 632;

Benati L., Bencivenni G., Leardini R., Nanni D., Minozzi M., Spagnolo P., Scialpi R., Zanardi G., 2006, Org. Lett., 8, 2499.

Boyer J.H. 1951, J. Amer. Chem. Soc. 73, 5865.

Camdbell N., 1959. "Chemistry of Carbon Compounds", E.H. RODD, Ed., ELSEVIER. AMSTERDAM, Vol 4A, p.569.

Chandrasekhar S., Prakash S. Y., Rao C. L., 2006, J. Org. Chem. 71, 2196.

Ege S.N., Sherk K.W., 1953, J Amer. Chem. Soc. 75, 354.

El Harfi A., 1982. Thèse de doctorat 3ème cycle, USTL, Montpellier (France).

Grundmann C., 1965. Dans "Methoden der Organischen Chemie", 4ème édition, E.

Muller Ed., Vol. 3, George Thienne Verlag, Stuttgart, , p.822.

Hagab B., David N.S., Jeremy R.K., 1978, Tet. Lett. 39, 3633.

Hassner A., Levy L.A., 1965, J. Amer. Chem. Soc. 87, 4203.

Howard-Butcher S., Lane R.F., Blaha C. D., 1983, dans "Phencyclidine and Related Arylcyclohexylamines : Present and Future Applications", J-M. KAMENKA , E.F. DOMINO et P. GENESTE, Eds, NPP Books, Ann Arbor. p. 471.

Ilagouma A.T., Kamenka J. M., 2002, J. Soc. Ouest-Afr. Chim. 013, 75

Ilagouma A.T.1989, Thèse de doctorat, USTL Montpellier (France)

Itzhak Y., Hiller J.M., Simon E. J., 1985, Mol. Pharma Col. 27, 46.

Johnson K. M., Vickroy T. W., Leventer S. M., Mok L. S. 1983. *ibid.*, p. 505.

Kalir A., Edery H., Pelah Z., Balderman D., Porath G., 1969, J. Med. Chem. 12 (2), 473.

Kamenka J- M., Geneste P., 1975, Org, Magn. Res. 2 (12), 579.

Kamenka J- M., Geneste P., 1981. Dans "PCP: Historical and Current Perspectives", E.F. DOMINO, Ed, NPP Books, Ann Arbor, p 47.

Knouzi N., Vaultier M., Robert C., 1985,
Bull. Soc. Chim. Fr. 5, 815.

Manoharan M., E.L. Eliel, 1984, Tet. Let.
25, 3267.

**Mungall W.S., Greeneg L., Heavner
G.A., Letsinger R.L., 1975,** J. Org. Chem.
40, 1659.

Olney J., Price M., Salles K., 1987, Eur.
J. Pharmacol. 141, 357

**Raudebaugh R.M., Cromwell N. H.,
1968,** J. Heter. Chem., 5, 309.

Sandier S.R., Karo W., 1971. "Organic
Chernistry", Vol 12-11, Academie Press,
New York,

Saunders W.H., Ware J.C, 1958, J.
Amer. Chem. Soc. 80, 3328.

**Smith R. C., Meltzer H.Y., Arora R.C.,
Davis J.M., 1977,** Biochem. Pharmacol.
26, 1435.

Streiweiser Jr. A., Wolfe J.R., 1963, J.
Org. Chem. 28, 3263.

Suzuki H. Takaoka K., 1984, Chem. Lett.
1733.

**Swain G.G., Scoh C.B., Lohmann K.H.,
1953,** J. Amer. Chem. Soc. 75, 136.

**Tourneur Y., Romey G., Lazdunski M.,
1982,** Brain Res. 245, 154.

Vickroy T.W., Johnson K.M., 1980,
Subst. Acohol Action Mis. 1, 351.

**Vincent J.P., Vey D. Ca, Kamenka J-M.,
Geneste P., Lazdunski M., 1978,** Brain
Res. 152, 176.

Zukin R.S., Zukin S.R., 1981, Mol.
Pharmacol.. 20, 246.