

An International Publication of Engineering Science



AJOT

ALGERIAN JOURNAL OF TECHNOLOGY

**Chemical Engineering
Process Engineering
Environmental Engineering
Industrial Engineering**

1999

Series C Volume 14 Number 1

ISSN 1111 - 357 X

ALGERIAN JOURNAL OF TECHNOLOGY

Série C

Directeur de la Publication
Directeur de la Rédaction
Diffusion et Abonnement
Publicité et Sponsoring

Le Directeur de l'E.N.P, Professeur M.K BERRAH
Pr.A.Zerguerras
C. Larbes
M.Bouabdellah

Comité de Coordination

M.Chitour, C.E	ENP, Alger	ALGERIE
Kerbachi, R	ENP, Alger	ALGERIE

Comité de Rédaction

Belabbes, R	ENP, Alger	ALGERIE
Benachour, D	Université Ferhat Abbas, Setif	ALGERIE
Bessiere, J.M.	E.N.S.C, Montpellier	FRANCE
Bettahar, f	USTHB, Alger	ALGERIE
Bensmaili, A	USTHB, Alger	ALGERIE
Canselier, J.P	ENSIGC, Toulouse	FRANCE
Chitour, C.E	ENP, Alger	ALGERIE
Derriche, Z	ENP, Alger	ALGERIE
Gilot, B	ENSIGC, Toulouse	FRANCE
Guermouche, M.H	USTHB, Alger	ALGERIE
Leenaerts, R	U.C.L, Louvain	BELGIQUE
Vergnaud, J.M	Université de St Etienne	FRANCE
Amamria, A	ENP, Alger	ALGERIE
Belhaneche, N	ENP, Alger	ALGERIE
Gaid, A	USTHB, Alger	ALGERIE
Kerbachi, R	ENP, Alger	ALGERIE
Mameri, N	ENP, Alger	ALGERIE

Le Comité de lecture peut consulter tout spécialiste reconnu pour un domaine donné, dont le nom ne figure pas dans cette liste.

Avant – propos

Dans les volumes 12 et 13 de l'A.J.O.T. Le thème de l'avant propos portait sur la recherche scientifique et sa contribution au développement, ainsi que sur les publications qui permettent de diffuser ses résultats. Celui-ci est centré sur l'évaluation de la recherche dans un contexte de mondialisation tout en restant cohérent et ouvert à tout enrichissement ultérieur.

La globalisation du marché progresse aux dépens des prérogatives nationales. Elle se réalisera soit sous notre conduite réfléchie avec nos alternatives et nos choix, soit sous notre participation passive sans en avoir compris les motivations réelles. Un peuple mature, jouissant des libertés d'une démocratie authentique, est mieux préparé pour sélectionner les dispositions de cette mondialisation qui lui conviennent et de rejeter ou négocier les autres. Pour ne pas perdre et rester dans les limites des avantages comparatifs, une formation continue de la population active s'avère nécessaire et en particulier en direction d'une « conscience collective » et d'une « intelligence économique ». Ce type de formation est déjà mis en œuvre dans de nombreux pays occidentaux et aussi tel que l'Inde pour éviter toute déviation de la démocratie acquise. L'objet de cette formation est que chaque individu doit être apte à se gérer en connaissance de cause, de discerner ce qui lui est bon de ce qui ne l'est pas, de fonder ses décisions sur des éléments fiables en temps réel. Dans le cas des groupes, il y a en plus l'échange d'informations et le bénéfice du débat. Pour intégrer la mondialisation sans mal, la démarche scientifique à suivre couvre plusieurs étapes la première est celle de la connaissance, de l'observation, de l'identification, de la classification, de la mise en ordre, de l'analyse de ces données en concomitance avec les actions nécessaires à leur obtention, leur accumulation, leur classement et leur traitement.

L'étape suivante passe de l'analyse qualitative à l'établissement de relations causales quantifiantes entre les grandeurs des différents facteurs entrant en jeu. Cette formation des lois doit préciser la qualité de l'inférence causale ainsi produite, et prendre en compte tous les facteurs essentiels, nécessaires à une bonne prédiction des effets attendus. Les contributions d'ordre supérieur seront prises en charge dans un modèle plus affiné, permettant une simulation plus proche de la réalité, avec possibilité de synthèse de tout système qu'il soit compliqué, linéaire ou non linéaire, mais néanmoins commandable.

L'application de ces résultats, au de là de l'aide à la prise de décision, aussi bien dans un cadre micro-économique que macro-économique, répond à un objectif final qui peut être global, ou le simple maintien des paramètres présentés par les différents indicateurs, courbes du 'tableau de bord', ... dans la plage d'intérêt ; puisqu'il est désormais question de gouvernement d'Entreprise ou 'Corporate governance'.

Evidemment en sciences humaines la diversité considérable existante entre les individus, ou les groupes sociaux fait que les comportements ne sont pas prévisibles de façon exacte et univoque. Le but ultime reste alors une modélisation statistique à partir d'une connaissance même partielle des paramètres caractéristiques du sujet étudié. Ce type de modélisation doit être suffisant pour prédire correctement le comportement d'individus isolés ou en groupes en réponse à des stimulus choisis. Cet objectif de modélisation ne fonctionnera de façon satisfaisante que si les données, statistiques en particulier, sont assez fiables et disponibles en temps opportun.

L'évaluation en général de la démarche et de la précision des résultats d'une recherche dans la durée, devrait se faire sans erreur de jugement, surtout lorsque l'on sait que des périodiques de

recherche, de grande renommée se sont laissés tromper plus d'une fois, dans la sélection des articles à publier. Même l'Internet qui constitue une facilité de communication n'est pas à l'abri d'informations erronées issues de la propagande, de l'intoxe, de la publicité... Le tri n'est pas aisé. Alors quel esprit critique faut-il adopter pour évaluer les résultats d'une recherche ?

Un esprit critique est une attitude positive, de libre examen, orientée vers l'objectivité, de façon méthodique, mathématique dans l'observation, l'interprétation et l'évaluation des travaux d'une recherche et de ses résultats, à l'opposé des critiques fondées seulement sur des a priori contre-productives qui n'apportent rien à la démarche scientifique. Dans ce dernier cas de l'attitude négative, subjective, l'évaluation d'une publication de recherche se fait souvent seulement à l'aune de la célébrité de la revue qui en constitue le support, sans tenter d'apprécier l'intérêt du travail et la qualité de ses résultats.

L'invalidité ou la mise en doute d'une théorie peut se présenter quand elle ne peut expliquer l'existence d'une relation relevant de son domaine d'application. Cependant, une théorie n'est pas nécessairement à rejeter par ce qu'elle n'explique pas tous les faits, ou que certains lui soient contradictoires, sauf si une meilleure théorie est proposée. Celle-ci pouvant se fonder sur des méthodes analytiques ou numériques plus appropriées à la nature du problème à traiter et /ou étant les plus efficaces du moment. Toute théorie ne s'avère valable, ou ne donne des précisions acceptables que dans un domaine bien défini de chacune de ses variables.

Une recherche expérimentale soignée, se base sur des protocoles qui ne conduisent à aucune ambiguïté dans l'évaluation des résultats. La validité, interne et externe d'une expérience, est nécessaire pour pouvoir procéder à une généralisation induite par l'authenticité des faits qu'elle démontre.

Vis à vis de l'objet de ses travaux, la conviction du chercheur n'est pas sans importance. Un chercheur non convaincu de la validité des résultats de ses travaux, peut être assez habile pour faire une présentation convaincante, mais heureusement pas tout le temps, quels que soient ses talents dans ce domaine. Il se peut aussi, qu'un chercheur soit parfaitement convaincu de la validité des résultats de son travail, et que maladroit en communication, ne parvienne pas à être convaincant dans son exposé. Cette situation est moins fréquente chez les Enseignants - Chercheurs que chez les Chercheurs plein temps. Le fait du chercheur convaincu et convaincant ne constitue pas une garantie totale pour que sa théorie et les résultats de sa recherche soient dans le vrai. Des recherches complémentaires doivent continuer à confirmer les prévisions de la théorie. Il suffit d'un seul cas qui ne la vérifie pas pour l'infirmer, ou poser matière à problème. Cela peut paraître particulièrement laborieux, mais le chercheur se doit de vaincre l'ignorance au profit de la meilleure connaissance tout comme l'artiste se doit de surmonter les problèmes que lui imposent la nature, les règles de son art.

L'évolution, des moyens techniques disponibles et celle de l'état des connaissances, conduit le chercheur à reformuler la problématique objet de ses travaux dans une approche renouvelée, tenant compte de son environnement du moment et peut être même de celui d'un futur proche. Cet environnement n'est pas toujours identique d'un pays à un autre, malgré la disponibilité d'un réseau de communication multi-services à l'échelle planétaire tel que l'Internet. En conséquence la productivité moyenne du chercheur, dépendant en parti de cet environnement, y sera très inégale, très élevée dans les pays développés où la recherche est devenue un phénomène culturel, très faible ailleurs où elle n'est pas organisée voir même peu considérée au point que chaque chercheur est perçu comme 'un Doctus Cum Libro'. Dans la majorité des pays riches post- industriels, le potentiel humain voué à la recherche est constamment valorisé par une sorte de formation continue, par une organisation sans cesse performée, par une meilleure intégration des Enseignants - Chercheurs, des

Universités et des Grandes Ecoles au redéploiement économique, à leur association dans des projets de développement des entreprises productrices de biens et de services, à leur contribution à la culture de la connaissance et de l'action innovante. Alors que les pays sortis dévastés d'une dure et longue colonisation, croulent de nouveau sous le poids d'un endettement qui perdure quoique le principal ait été remboursé plusieurs fois dans certains cas. Les peuples de ces pays peu instruits, déculturés pendant la colonisation n'ont pas songé à réclamer le dédommagement pour faits de colonisation auquel ils pouvaient prétendre ou même y avoir droit, parce que soucieux seulement de retrouver leur indépendance, en souhaitant garder malgré tout des rapports de coopération avec l'ex-puissance occupante et son peuple. Même après avoir valorisé leur potentiel humain post- indépendance, ces pays n'ont pas réussi à le faire contribuer efficacement à leur décollage économique. Bien plus, les chercheurs sont ressentis comme une charge et non comme une force dynamisante. D'où l'émigration vers les pays riches des chercheurs, i.e on continue à assister à un transfert de richesse et de technologie des pays pauvres vers les plus riches. Les pays pauvres ne devraient pas avoir une vision seulement symptomatique de leurs maux ; ils est plus important d'en cerner aussi l'origine, les causes. Par exemple, si l'on veut maintenir les chercheurs dans leur pays d'origine, il ne suffit pas d'attribuer une enveloppe budgétaire plus conséquente au secteur de la recherche, il est nécessaire d'accompagner cette attribution d'une organisation efficiente dotée d'une dynamique non entravée par de lourdes procédures. L'uniformisation civilisationnelle progressive actuelle, cache des ERM⁽¹⁾ toujours croissants aussi bien entre pays, qu'entre les individus d'un même pays, ce qui constituera à la longue une source de conflits sociaux entre les marginaux et les nantis. Il importe donc d'organiser le pays en maintenant l'ERM à un niveau optimal, i.e un compromis entre les motivations favorables à l'esprit d'entreprise et celui d'une justice sociale qui ne dévalorise pas le travail.

Par ailleurs, des institutions comme les universités américaines de Stanford, du M.I.T, de Harvard, de Yale, de Princeton, ... donnent des exemples d'intégration réussie de leur travail aux préoccupations d'ordre social et économique de leurs pays. Une analyse comparée de ces intégrations réussies dans les pays avancés ou même moins avancés permettra d'identifier les facteurs clés qui contribuent à cette réussite, et à partir de cette analyse il sera alors possible de lancer une première esquisse à adapter à notre pays.

Avant de clore cet exposé, nous tenons à souligner l'intérêt que suscitent les conférences organisées conjointement par l'Ecole Nationale Polytechnique (E.N.P) et l'Association Des Anciens Elèves (A.D.E.P), tant par les thèmes débattus que par la qualité des membres qui y participent. Nous encourageons cette initiative et nous lui souhaitons une bonne continuation. Nous pensons que cette démarche est également un pas en direction de l'intégration citée plus haut.

Le directeur de rédaction

Professeur : A.ZERGUERRAS

⁽¹⁾ ERM est l'Ecart de Revenu Moyen, par exemple l'(ERM)₁₀ est l'écart des revenus moyens entre les 10% des, plus riches et les 10% des plus pauvres de la population d'un pays.

POTENTIALITE D'EXTRACTION A L'HEXANE DU BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN.

R. DERRICHE*, E.H. BENYOUSSEF*, Y. DAHOUN et R. BELABBES*

ملخص : استخراج عصارة خشب الأرز الأطلسي بواسطة الهكسان بطريقة ثابتة أدت إلى مردود قليل (3.05%) ، ثلاث است extractions متتالية بساعة الواحدة و ستة بنصف ساعة الواحدة أدت إلى 3.19% في الحالة الأولى و 3.21% في الحالة الثانية. التجارب مع غسيلان ، الأول بنصف ساعة و الثاني بربع ساعة مكنت تحسن المردود ب 29% . الاستخراج في مهد ثابت أدت إلى مردود 8.45% في 24 ساعة . دراسة تطوّر كمية ونوعية العصارة في هذه الحالة بيّت أن أربعة ساعات تكفي للحصول على نتائج حسنة أي مردود ب 4.78% .

مفاتيح : أرز الأطلسي، استخراجات متتالية ، أغسله ، استخراج في مهد ثابت.

RESUME

L'extraction de la sciure de bois de cèdre à l'hexane en statique a conduit à de faible rendement (3,05%), trois extractions successives d'une heure chacune et six d'une demi heure ont amené les rendements à 3,19 et 3,21%. Les essais avec lavages (deux), le premier d'une demi heure et le second d'un quart d'heure, ont montré une amélioration du rendement de 29% d'écart. L'extraction en lit fixe permet d'atteindre jusqu'à 8,45% en 24h. L'étude de l'évolution de la quantité et de la qualité de la concrète dans ce dernier cas a montré qu'en 4h on pouvait atteindre des résultats intéressants, soit un rendement en concrète de 4,78%.

Mots clefs: bois de cèdre, extractions successives, lavages, extraction en lit fixe.

Abstract

The extraction of the sawdust from cedar woods to the hexane some static has behaved to weak yield(3,05%), three successive extractions of a hour each or six of a half hour have brought yields to 3.19 or 3,21%. Two washings, the first of a half hour and the second of a quarter of hour, have shown an improvement of 29% of gap. The extraction in permanent bed allows to reach 8,45% in 24h. The study of the evolution of the quantity and the quality of the concrete in this last case has shown that in 4h one could reach results satisfying it is to tell an output superior (4,78%) to that obtain in static.

Key words: woods of cedar, successive extractions, washings, extraction in permanent bed.

* Docteur d'état au département de génie chimique. Ecole Nationale Polytechnique

INTRODUCTION

Le bois de cèdre paraît avoir été utilisé la première fois à Alger en 1899. Peu après la maison Gros et Chiris, traitant dans son usine de Boufarik (ville située à une trentaine de kilomètres d'Alger), du bois de cèdre, eut un rendement en huile essentielle de l'ordre de 5% [1].

Depuis Grimal [2] qui fût le premier à établir partiellement la composition chimique en 1902, plusieurs travaux contribuèrent à la connaissance de l'huile essentielle du bois de cèdre de l'Atlas [3-10].

Les travaux sur les concrètes ont surtout concerné les espèces *deodora* [11, 13] et *libani* [14, 15]. Les concrètes contiennent, en plus de la fraction volatile qui a généralement une composition similaire à celle de l'huile essentielle, des acides terpéniques, des acides résineux et des terpénoïdes [14, 15]. Celles des grains de pollen contiennent également des acides déhydroabiétiques et leurs dérivés [16, 17]. Certains travaux n'ont concernés que les propriétés physico-chimiques des huiles essentielles ou des concrètes [11, 12, 18-20].

Différents travaux ont été menés sur les différentes espèces de cèdre. Des applications diverses, concernant l'huile essentielle ou la concrète, sont proposées pour les unes ou les autres familles de cèdre. Nous citerons dans le domaine médical le traitement de l'asthme et d'autres allergies [21, 22], des affections de la peau [23], du traitement de certaines affections des voies respiratoires [24]; en cosmétique, elles entrent dans les formules de shampooing ou interviennent comme fixateur naturel [25], elles sont utilisées pour parfumer des savons ou autres produits ménagers [23], les concentrations maximales dans le produit final tels que les savons, détergents, crèmes, lotions, et parfums sont fixées [26]. Elles sont également testées dans le domaine des pesticides ou fongicides [27-32]. Certaines applications n'ont concernées que quelques espèces de cèdre, il s'agira pour nous donc d'évaluer les potentialités que renferment le bois de cèdre algérien pour lui trouver une application adéquate. L'évaluation de l'huile essentielle et de la concrète du bois de cèdre l'Atlas algérien ont déjà fait l'objet d'une publication [33], il s'agira dans cette étude de comparer l'extraction à l'hexane dans un procédé statique discontinu et celle en semi-continu lors de la circulation continue de l'hexane pur sur un lit fixe de sciure de bois de cèdre.

Dans le domaine de l'extraction solide liquide, les extracteurs les plus couramment utilisés peuvent être classés en trois catégories: les extracteurs discontinus, les semi-continus et les extracteurs fonctionnant en continu. Dans le domaine de l'extraction des essences naturelles les extracteurs discontinus peuvent être statiques ou rotatifs [23], la charge végétale peut être soumise plusieurs fois à de nouvelles charges de solvant pur: ceux sont des lavages. L'inconvénient de ces procédés est la mise en oeuvre de grande quantité de solvant.

Les extracteurs semi-continus permettent de diminuer les dépenses en solvant [34] et d'atteindre de plus grands rendements. L'introduction des extracteurs

continus à contre courant ne semble pas effective bien que de tels procédés existent [35].

Dans cette étude, nous allons présenter les résultats des essais visant l'amélioration du rendement et de la qualité de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas en utilisant les extractions successives, des lavages ou en réalisant l'extraction en lit fixe.

PRESENTATION DE LA MATIERE VEGETALE

Le cèdre de l'Atlas fait partie de l'embranchement des gymnospermes, de l'ordre des coniférales, du sous-ordre des orbiétales, de la famille des pinacées, du genre *Cedrus* et de l'espèce *atlantica* Manetti.

Le cèdre de l'Atlas est une espèce endémique de l'Afrique du nord, il s'accommode à différents climats. En Algérie, il commence à apparaître vers 1300-1400 m à Chréa et depuis 1400-1500 m jusqu'à 2200 m, dans les Aurès. Il recouvre les 2% de la superficie forestière algérienne. Sa répartition géographique est la suivante: 25000 Ha dans les Aurès, 2000 Ha dans le Djurdjura et les Babors, 1000 Ha à Chréa et 1000 Ha à Thnéiat el Had.

Le bois utilisé dans la présente étude provient de la cèdraie de Chréa située à une cinquantaine de kilomètres au sud d'Alger, à une altitude de 1500m, avec exposition sud et une pente de 50 degrés. L'âge moyen de l'arbre est de 82 ans. Le bois est utilisé sous forme de sciure de 0,1 mm environ d'épaisseur et ayant une granulométrie variant de fines particules de 0,3mm de diamètres à des particules de formes planes ayant jusqu'à 4cm de longueur, 0,8cm de largeur et 0,03cm d'épaisseur en moyenne.

EXPERIMENTATION

Extraction en statique

Les essais ont été réalisés dans une installation, schématisée par la figure 1, composée essentiellement d'un alambic comprenant un cylindre en cuivre de 24cm de diamètre et 27cm de hauteur, dans laquelle nous avons placé trois plateaux perforés équidistants pour supporter la charge végétale. Et d'un condenseur, c'est un cylindre à double paroi de 11cm de diamètre extérieur et 52cm de hauteur, le cylindre intérieur, de 3cm de diamètre, est relié à sa partie supérieure au col de cygne, et se termine à sa partie inférieure par un robinet permettant la récupération du condensat.

1 LES EXTRACTIONS SUCCESSIVES

Pour une éventuelle amélioration du rendement en concrète de bois de cèdre de l'Atlas obtenu lors de 3 heures de contact de 450g de sciure avec 9 litres d'hexane [36,37], nous avons soumis la charge végétale à plusieurs extractions successives dans le but de déplacer l'équilibre. Cette opération a consisté à mettre en contact la charge végétale avec plusieurs charges de solvant pur durant un laps de temps précis. Ainsi 450g de sciure sont soumises à trois fois 9l de solvant durant 1h chaque fois dans une

première série d'expériences et à six fois 9l de solvant durant 1/2h dans une deuxième série.

2 LES LAVAGES

Les conditions opératoires du point de vue rapport masse de sciure au volume de solvant ont été les mêmes que précédemment, la charge végétale a été soumise à un premier volume de solvant durant un temps de contact de trois heures. Une fois le temps écoulé nous récupérons le solvant chargé et nous soumettons la sciure à une nouvelle charge de solvant, comme pour les extractions successives mais durant un temps plus court.

Extraction en semi-continu

Pour effectuer les essais d'extraction avec circulation continue de solvant pur sur un lit fixe de sciure, nous avons réalisé l'installation schématisée sur la figure 2. Le solvant chargé ou miscella est récupéré dans un ballon où il est continuellement distillé. Les vapeurs traversant la colonne vigreux sont condensées et réalimentent la colonne où se trouve le végétal. Une vanne se trouvant à la sortie de la colonne permet de régler le débit, une double enveloppe autour de la colonne permet de maintenir la température d'extraction constante. L'installation, de part sa symétrie, est utilisée avec aisance pour des études cinétiques. Ainsi des prélèvements pourront être fait à n'importe quel moment sans arrêter ni perturber le procédé d'extraction.

L'extraction est menée sur 80g de sciure de bois, du même lot que celui utilisé pour les essais en statique [36, 37], avec de l'hexane circulant avec un débit de 20ml/mn et à température ambiante dans une colonne de 6cm de diamètre et 50cm de long.

ANALYSE DES EXTRAITS

Chaque extrait recueilli a subi un entraînement à la vapeur d'eau pour quantifier la partie volatile de la concrète. Chaque fraction volatile a été analysée par chromatographie en phase gazeuse pour l'analyse quantitative et par chromatographie gaz couplée à la spectrométrie de masse pour la qualitative.

Les appareils utilisés sont:

- pour l'identification, un appareil de type Hewlett-Packard avec un chromatographe série 5890A et un détecteur de masse série 5970A l'ensemble étant commandé par un micro-ordinateur de type HP300 série 9153C. La colonne utilisée est une capillaire DB1 de 25m de long et de 0,16mm de diamètre avec les conditions opératoires suivantes; température de colonne de 50 à 225°C en programmation logarithmique décroissante, température de l'injecteur 200°C, le gaz vecteur de l'hélium à 1ml/mn, fuite 1:30;
- pour la quantitative on a utilisé un chromatographe de type Pye Unicam série 304 Philips muni d'un F.I.D. et relié à un intégrateur de type Philips 3004. La séparation a été effectuée sur une colonne capillaire carbowax 20M de 25m de long, 0,25mm de diamètre et 0,25µm d'épaisseur de phase

stationnaire avec les conditions opératoires suivantes; température de colonne de 90 à 200°C à raison de 4°C/mn et un palier final de 3mn, température du détecteur de 300°C, celle de l'injecteur de 200°C; le volume injecté de 0,1µl, le gaz vecteur étant de l'azote avec un débit de 50ml/mn, une fuite de 1:100.

RESULTATS ET DISCUSSION

Avant de présenter les résultats des essais cités et la discussion qui en découle, nous aimerions faire les remarques suivantes que nous avons constaté au cours des nombreux essais que nous avons réalisés:

- Tous les essais ne pouvant être réalisés sur le même lot de sciure, il est très délicat de comparer les résultats d'essais effectués sur un solide végétal, en effet le problème de reproductibilité est crucial, le problème d'échantillonnage également. Si nous utilisons le même lot nous nous trouvons confronter devant le problème du stockage qui a des effets certains sur la qualité de l'extrait recueilli [36]. Si nous ne stockons pas le bois sous forme de sciure, apparaît le problème de la granulométrie dont il est difficile de reproduire exactement la même distribution.

- Aussi la comparaison des résultats n'aura de valeur que si celle-ci est effectuée sur une même série d'expériences qui aurait été réalisée sur la même période de temps et sur le même lot d'échantillon.

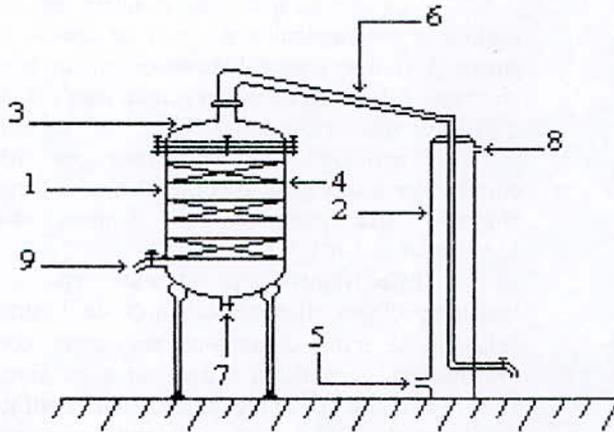
- A chaque nouveau lot de bois, nous avons refait un essai, toujours dans les mêmes conditions opératoires, qui servira de référence. Cela nous permettrait d'élargir nos conclusions et remarques.

- L'évaluation d'un essai concerne la quantité et la qualité de l'extrait recueilli; la quantité étant facilement appréciée par la mesure du rendement par rapport à la matière végétale sèche quant à la qualité il sera difficile de l'atteindre de manière exhaustive, nous avons procédé dans un premier temps à l'évaluation des propriétés globales (densité, indice de réfraction, indice d'acide, teneur en éléments entraînés à la vapeur d'eau et solubilité [33, 36], nous avons constaté la faible influence des paramètres opératoires sur ces grandeurs, alors nous avons choisi de comparer la composition de la fraction volatile en effectuant des analyses par chromatographie en phase gazeuse de chaque extrait, la comparaison a concerné les composés dont la teneur est supérieure à 5%.

Pour évaluer quantitativement un essai, nous avons procédé à la détermination du rendement en concrète R_c qui est exprimé par rapport à la matière végétale sèche selon l'équation suivante:

$$R_c = \frac{m_c}{m_0} \cdot 100$$

avec m_c la masse de concrète récupérée et m_0 la masse de sciure sèche utilisée.



- 1 - cucurbite
- 2- condenseur
- 3- chapiteau
- 4- plateau
- 5- entrée du réfrigérant
- 6- col de cigne
- 7- robinet de vidange
- 8- sortie du réfrigérant
- 9- arrivée de vapeur d'eau
- 10- récupération du condensat

Figure 1: schéma de l'appareil d'extraction des concrètes, méthode statique discontinue.

1 LES EXTRACTIONS SUCCESSIVES

Le lot d'échantillons utilisé pour cette série d'expériences présente une humidité de 9,9%. Les rendements en concrète sont portés dans le tableau 1 et les résultats de l'analyse chromatographique sur les histogrammes 1 et 2.

La comparaison du rendement en concrète obtenu lors de l'extraction durant trois heures avec un volume de solvant, 3,05%, avec celui où l'on utilise trois volumes de solvant en trois fois une heure ou avec celui où l'on utilise six volumes de solvant en six fois une demi heure permet de conclure que le rendement n'est amélioré que de 13,1% en écart relatif dans le premier cas et de 13,8% dans le deuxième cas.

Les analyses chromatographiques donnent les compositions des fractions volatiles des trois premiers extraits, les extraits suivants pour la deuxième série d'essais ont une partie volatile négligeable.

D'autre part, l'analyse chromatographique montre que les deux premières extractions, dans les deux cas sont riches en himachalènes; lors de la troisième extraction, on a une chute importante de leur teneur; par contre les cétones présentent une teneur qui varie peu; l'époxyhimachalène voit sa teneur augmentée avec le nombre d'extractions. La composition d'un extrait est donc plus liée au nombre d'extraction qu'à la durée de celle-ci.

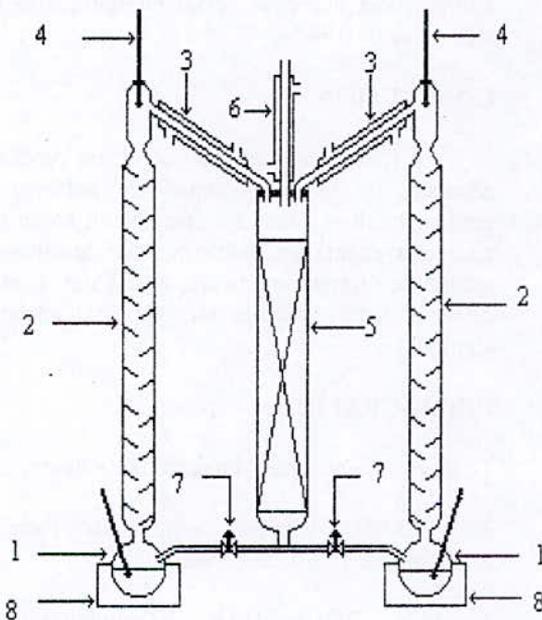


Figure 2: schéma de l'installation d'extraction des concrètes avec circulation continue de solvant pur.

2 LES LAVAGES

Le lot d'échantillons utilisé dans cette série d'expériences présente une humidité de 10%. Plusieurs essais ont permis d'établir le temps optimum pour chaque lavage. Les différents résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 2. Le tableau 3 montre que si l'on effectue un premier lavage d'une demi heure, le rendement en concrète est amélioré de 13,7% d'écart et en utilisant un deuxième lavage d'un quart d'heure le rendement après le premier lavage est amélioré de 13,8%; soit une amélioration globale pour les deux lavages de 29%.

Des lavages supplémentaires ne sont pas nécessaire car la teneur en éléments volatils devient faible. La comparaison de la composition des différents extraits obtenus lors du troisième essai, donnée sur l'histogramme 3, conduit aux mêmes conclusions que pour les extractions successives, à savoir que les premiers extraits sont les plus riches en éléments

- 1- ballon de distillation
- 2- colonne de distillation
- 3- condenseur
- 4- thermomètre
- 5- colonne à lit fixe
- 6- réfrigérant de garde
- 7- robinet de réglage du débit
- 8- chauffe-ballon

volatils notamment en sesquiterpènes. Lorsqu'on envoie de la vapeur d'eau en fin d'opération, on récupère le solvant et les pertes sont alors évaluées à 4,44%.

Si on compare les résultats obtenus lors des extractions successives et ceux obtenus en effectuant des lavages, nous observons que pour la même quantité de solvant, l'amélioration du rendement est plus importante et le gain énergétique plus important, dans le cas des lavages car le solvant utilisé pour le deuxième lavage est utilisé pour le premier lavage et celui-ci sera utilisé pour l'extraction sans subir de distillation. Les extractions successives ou les lavages ont montré une légère amélioration du rendement en concrète tout en favorisant lors des premiers contacts solide-liquide le passage des éléments volatils, mais en utilisant toutefois de grandes quantités de solvant. Tout en maintenant cette idée d'état statique pour la charge végétale, nous avons réalisé une installation où le solvant est distillé et recirculé dans l'installation même, tout en ayant la possibilité de maîtriser la température d'extraction et d'utiliser des quantités de solvant beaucoup plus faible, avec des débits variables et manipulables.

3 COMPARAISON DU PROCÉDE STATIQUE DISCONTINU ET DU PROCÉDE AVEC CIRCULATION CONTINUE DE SOLVANT PUR

Le lot d'échantillons utilisé dans cette série présente une humidité de 9,5%. Les variations de rendements en concrètes sont portées sur la figure 3. Nous constatons que le rendement croît très rapidement en début d'extraction, le rendement obtenu en statique est atteint en moins d'une heure, l'épuisement est terminé en 24h.

La comparaison de la qualité des concrètes obtenues en lit fixe ou en statique montre qu'elles sont évidemment différentes. En effet dans le premier cas le solvant extrait tous les composés extractibles et dans le deuxième cas l'extraction est arrêtée dès qu'on atteint l'équilibre. Ainsi la teneur en éléments entraînés à la vapeur d'eau est de 16,8% ce qui correspond à un rendement par rapport au bois sec de 1,42% en lit fixe contre une teneur de 26% et un rendement de 0,84% pour le procédé statique. L'analyse de la fraction volatile de l'extrait obtenu en 24h, a donné les résultats portés sur le tableau 3.

La comparaison des résultats de l'analyse de l'essai en semi-continu et l'essai en statique ne montre pas une différence importante dans la composition de la fraction volatile sauf pour la trans α -atlantone. Celle-ci pourrait être due à une courte période de stockage de la sciure. La durée de l'extraction en lit fixe est à fixer en fonction de l'évolution de la teneur en éléments volatils, de leur composition et du rendement.

4 EVOLUTION DU RENDEMENT ET DE LA COMPOSITION DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE OBTENUE EN SEMI CONTINU

La comparaison des résultats des essais en statique et par circulation continue de solvant pur nous amène à vouloir arrêter l'extraction en un temps plus court que 24h car à partir d'un certain temps il n'y a plus d'éléments volatils extraits.

L'évolution de la teneur en composés entraînés à la vapeur d'eau ainsi que la composition chimique des extraits sont données dans les histogrammes 4 et 5.

Effectivement la teneur en composés sesquiterpéniques diminue au cours de l'extraction et celle de la trans α -atlantone augmente, comme le prévoyaient les essais en extractions successives ou les lavages. Aussi il est inutile de poursuivre l'extraction par circulation de solvant pur jusqu'à épuisement total (24h), puisqu'au delà de 4h, la quantité de composés volatils devient très faible, les faibles teneurs de la β -himachalène obtenues pour cette série d'essais sont probablement dus à une courte période de stockage de la sciure [36].

En effet en quatre heures d'extraction la teneur en composés entraînés à la vapeur d'eau est de 34,1% pour cet essai ce qui correspond à un rendement de 1,06%; alors que pour l'essai en statique le rendement n'était que de 0,94 %.

CONCLUSION

L'extraction en statique est un procédé lent qui nécessite de grande quantité de solvant, le même rendement sinon plus peut être obtenu en un temps plus court et avec une plus faible quantité de solvant pour une qualité de l'extrait supérieure, c'est à dire contenant plus de constituants volatils lors de l'extraction en semi continu.

BIBLIOGRAPHIE

- 1- Revue scientifique " La parfumerie moderne" 1922.
- 2- GRIMAL; Comptes rendus de l'académie des sciences; Paris, 175, 582, 1902.
- 3- M.Y. BOUMGHAR; "Techniques d'extraction appliquées aux espèces forestières, le cèdre du Djurdjura. Contribution à l'étude analytique des huiles essentielles extraites." Thèse de magister E.N.P. Alger, Mars 1989.
- 4- Anonyme, Bulletin édité par la société marocaine d'exploitation forestière; 21, 501 1923.
- 5- E. GILDMEISTER et F. OFFMANN; "Die ätherischen öle"; 2^{ed} T.III, 1939.
- 6- MASSY; Bull. Soc. Sci. Natur. Maroc, Botan. Appl., 16 n°1, 1924.
- 7- J.B. SON BREDEBERG ET HERDTMAN; "Sesquiterpenes from cedrus species"; Acta Chem. Scand., 15, 685, 1961.
- 8- A. PFAU; Helv. Chem. Acta, 15, 1481, 1932.

TABLEAU 1: INFLUENCE DES EXTRACTIONS SUCCESSIVES SUR LE RENDEMENT EN CONCRETE DE BOIS DE CEDRE DE L'ATLAS ALGERIEN

Première série d'expériences			Deuxième série d'expériences		
Extraction d'1h	R _c en %	R _c global %	Extraction d'1/2h	R _c en %	R _c global%
1	1,82	1,82	1	1,44	1,44
			2	0,84	2,28
2	0,89	2,72	3	0,25	2,53
			4	0,24	2,77
3	0,47	3,19	5	0,22	2,99
			6	0,22	3,21

TABLEAU 2: OPTIMISATION DES TEMPS DE LAVAGE

Essai n°	extraction		1 ^{er} lavage		2 ^{ème} lavage	
	Temps(h)	R _c (%)moyen	Temps(h)	R _c %moyen	Temps(h)	R _c %
1	3	3,56	1/4	0,35	-	-
2			1/2	0,49	1/4	0,59
3					1/2	0,18
4					1	0,33
5			1	0,26	-	-

TABLEAU 3: ANALYSE DE LA FRACTION VOLATILE DE LA CONCRETE DE BOIS DE CEDRE RECUPERE LORS DU PROCEDE PAR CIRCULATION CONTINUE DE SOLVANT PUR

	Extraction en statique (3h)	Extraction en semi continu (24h)
Constituants	teneur (%)	
α-himachalène	12,4	7,4
γ-himachalène	5,4	6,1
β-himachalène	27,3	20,8
dihydroarylhimachalène	2,5	3,1
époxyhimachalène	6,7	6,7
γ-atlantone	1,0	1,5
cis α-atlantone	1,8	2,3
trans α-atlantone	8,7	17,9

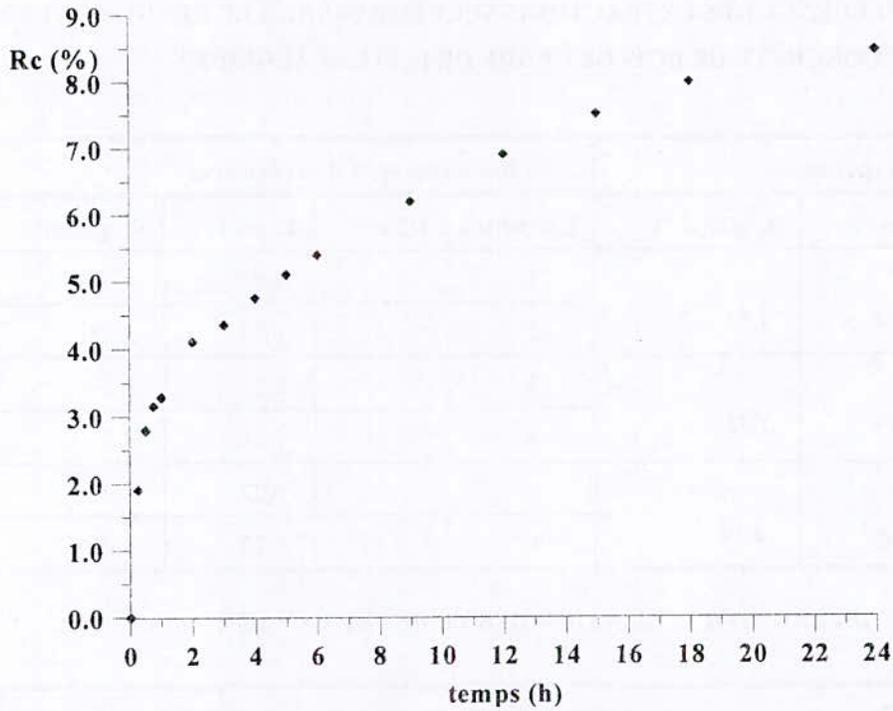
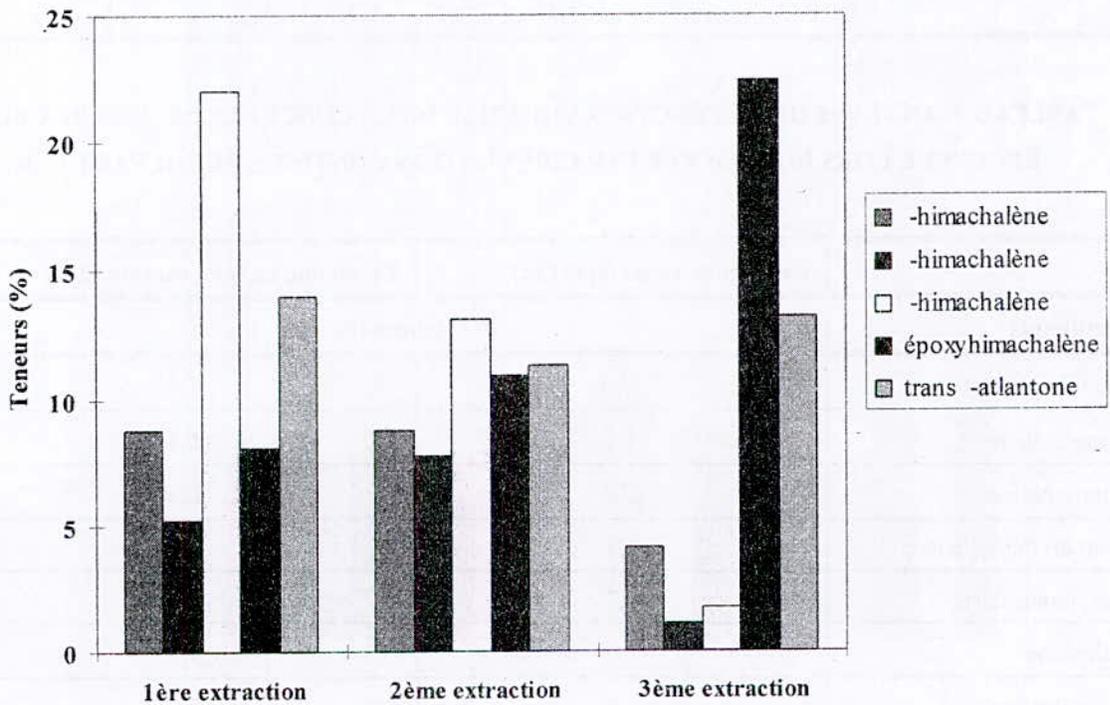
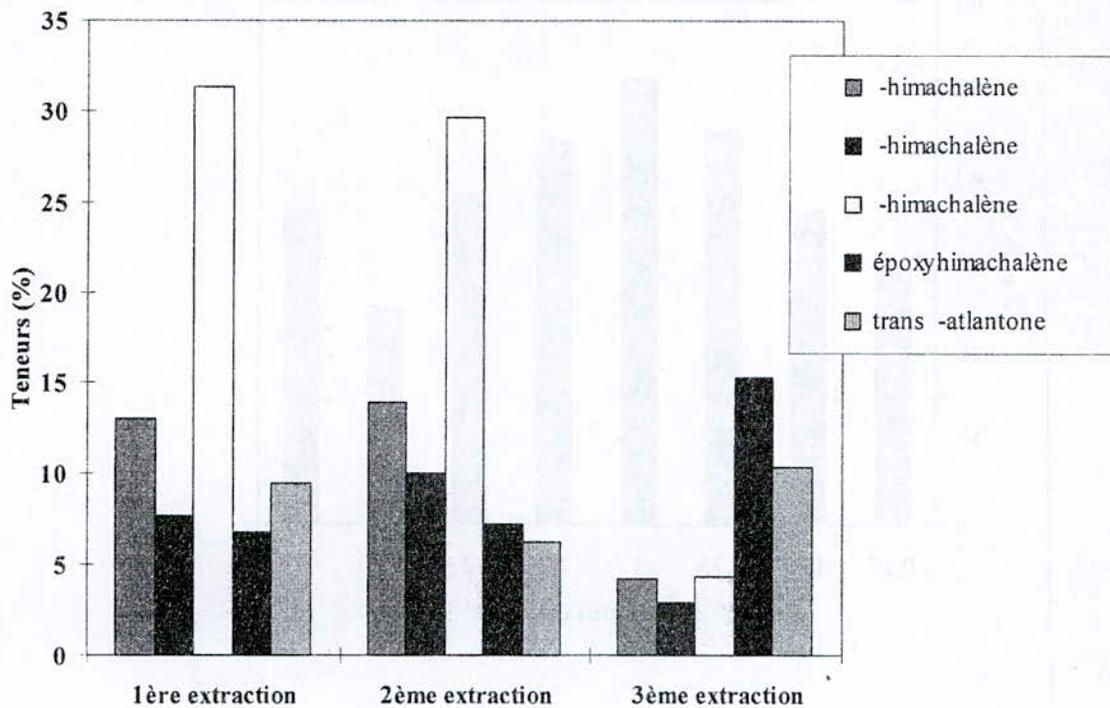


Figure 3 : Variation du rendement en concrète de bois de cèdre de l'Atlas algérien en fonction du temps, lors de l'extraction par circulation continue d'hexane pur.

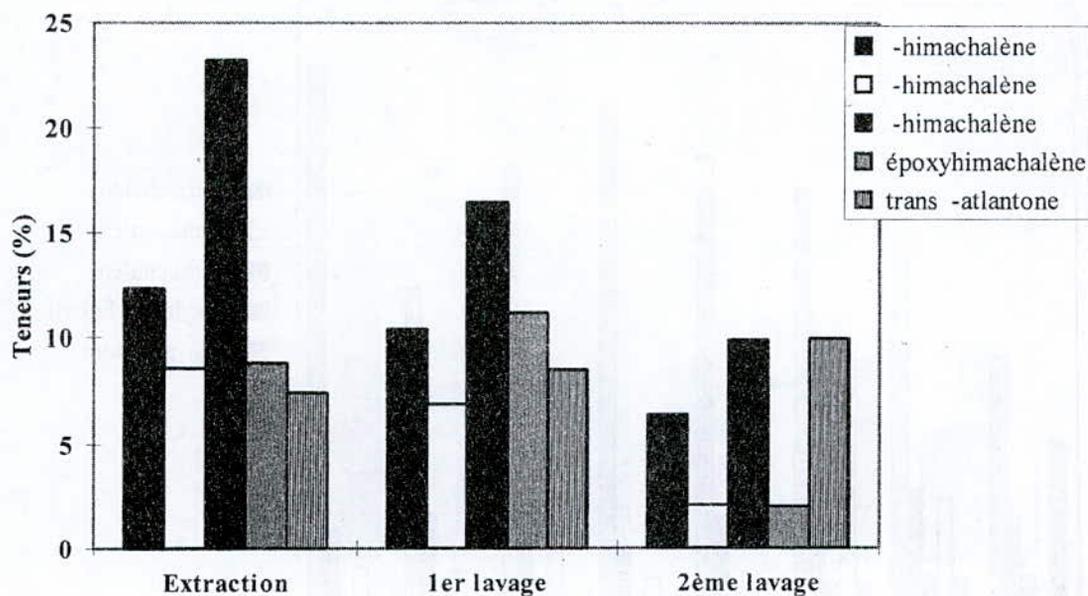
Histogramme 1: Evolution de la composition de la partie volatile de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas lors d'extractions successives d'une heure chacune.



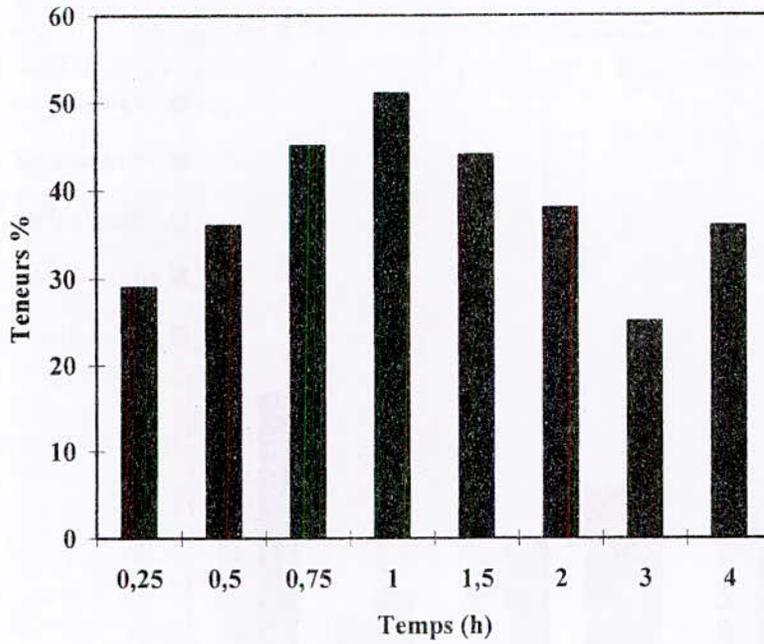
Histogramme 2: Evolution de la composition de la partie volatile de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas lors d'extractions successives d'une demi heure chacune.



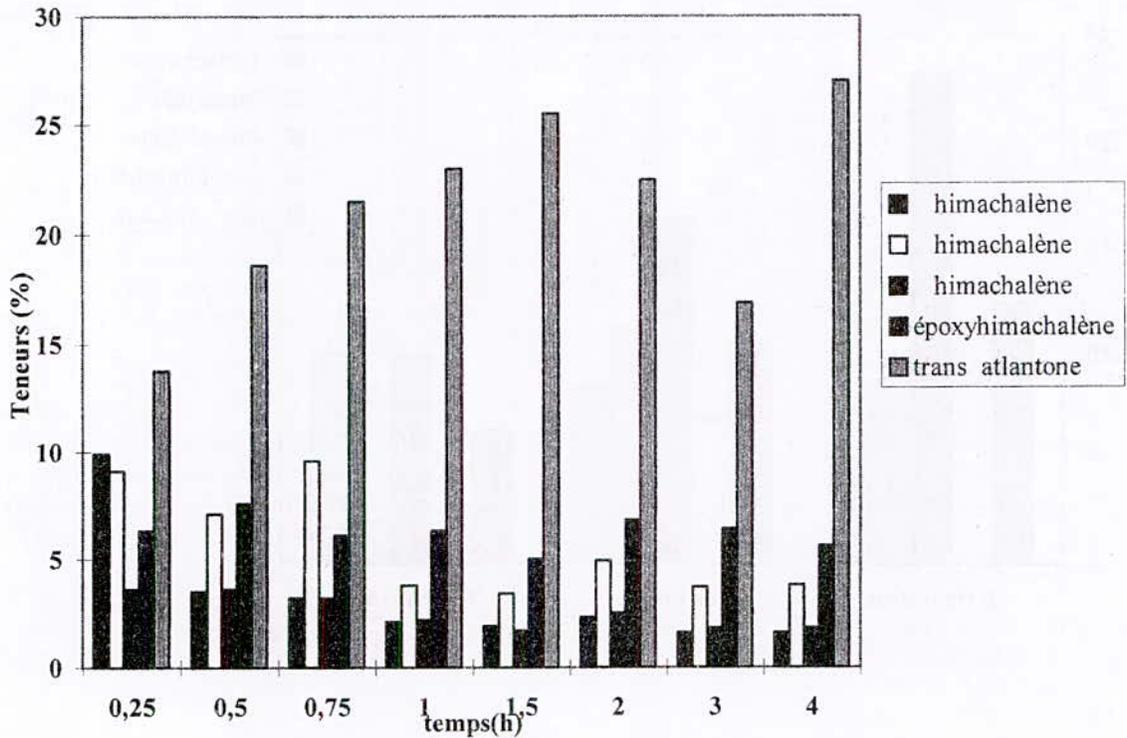
Histogramme 3 : Evolution de la composition de la partie volatile de la concrète de bois de cèdre lors des lavages



Histogramme 4: Variation de la teneur en composés entraînés à la vapeur d'eau de la concrète de bois de cèdre obtenue en lit fixe,



Histogramme 5: Variation de la composition de la fraction volatile de la concrète de bois de cèdre; extraction à l'hexane par circulation continue de solvant pur; influence du temps.



- 9- A. PFAU et M. PLATTNER, *Helv. Chem. Acta*, 17, 129, 1934.
- 10- P. TEISSEIRE et M. PLATTIER, *Recherche*, 19, 131, 1974.
- 11- N. KHAN et S. NAHEED, "Chemical investigation of cedrus deodora stem-bark. II. Isolation and identification of some sesquiterpene hydrocarbons", *J. Chem. Pak.*, 12, 4, 282, 1990.
- 12- T. SINGH, K.L. HANDA et P.R. RAO; *Parfümerie und Kosmetik*, 60 Jahrgang n°7, 249, 1979.
- 13- T. SINGH, K.L. HANDA et P.R. RAO; *Parfümerie und Kosmetik*, 57 Jahrgang n°3, 68, 1976.
- 14- H. AVCIBACI, H. ANIL et M. TOPRAK; "Four terpenoids from *Cedrus libanotica*"; *Phytochemistry* Vol.26 n°10, 2852, 1987.
- 15- H. AVCIBACI, H. ANIL et M. TOPRAK; "Terpene acids from *Cedrus libani*"; *Phytochemistry* Vol.27 n°12, 3967, 1988.
- 16- T. OHMOTO, K. KENATAN ET Y. YAMAGUCHI; "Constituents of pollen XIII. Constituents of *Cedrus deodora* Loud." *Chem. Pharm. Bull.*, 35, 1, 229, 1987.
- 17- T. OHMOTO, M. SAITO ET Y. YAMAGUCHI; "Constituents of pollen XIV. Constituents of *Cedrus deodora* Loud." *Chem. Pharm. Bull.*, 35, 6, 2443, 1987.
- 18- ROBERTS; *J. Chem. Soc.*, 109, 791, 1916.
- 19- K. RAO; *Indian forest records*; 9, 111, 1922.
- 20- R. AVINDER, K. WANCHOO et Y.S. BHATIA; "Extraction of cedar wood oil from cedar wood of Jammu and Kashmir region"; *Indian J. technol.*, Vol.18, 42, Jan. 1980.
- 21- R. MORA; *Brit.*, 1, 527, 656 (CIA61K35/78), 31/03/1976.
- 22- R. MORA; *Japan Kokai*, 76, 133, 409 (CIA61K35/78) 02/04/1975.
- 23- Y.R. NAVES; "Technologie des parfums naturels"; Ed. Masson, Paris, 1974.
- 24- BEZANGER-BEAUQUESNE, M. PINKAS, M. TORCK et F. TROTIN; "Les plantes médicinales des régions tempérées" Ed. Malone, 1980.
- 25- K. OTHMER; "Encyclopaedia of chemical technology" Ed. Wiley, vol. 16, 322, 1979.
- 26- D.L.J. OPDYKE, "Fragrance raw materials monographs", *Food Cosmet. Toxicol.*, vol. 12, 843, 1974.
- 27- S. SIGHAMONY, I. ANEES, T. CHANDRAKALA et Z. OSMANI; "Efficacy of certain indigenous plant product as grain protectants against *Sitophilus Oryzae* (L.) and *Rhyzopertha Dominica* (F.)"; *J. Stored Prod. Res.* vol.22 n°1, 21, 1986.
- 28- S.G. GARG et D.C. GARG; "Antibacterielle wirksamkeit in vitro einiger etherisher öle"; *Parfümerie & Kosmetik*, 61, Jahrgang n°6, 219, 1980.
- 29- W.S. BIGLEY, F.W. PLAPP, Jr. R.L. HANNA et J.A.HARDNIG; "Effect of toxaphene, camphene and cedar oil on methyl parathion residues on cotton"; *Bull. Env. Contam. Toxicol.*, 27, 90, 1981.
- 30- A. DIKSHIT, N.K. DUBEY, N.N. TRIPATHI et S.N. DIXIT; "Cedrus oil- A promising storage fungitoxicant"; *J. Stored Prod; Res;* vol.19 n°4, 159, 1983.
- 31- S. K. TANDAN, R. SINGH, S. GUPTA, S.CHANDRA et J. LAL, "Subacute dermal toxicity study of cedrus deodora wood essential oil", *Indian Vet. J.*, 66, 11, 1088, 1989.
- 32- R.N. SHARMA, "The utilisation of essential oils and common allelochemic constituent for non insecticidal pest management strategies." *N. J. Essent. Oils Flavours, Sel. Pap. Int. Symp.* 341; 1993.
- 33- A. DAHOUN, R.DERRICHE et R.BELABBES, « Influence du mode d'extraction sur le rendement et la composition de l'huile essentielle et de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas algérien. » *E.P.P.O.S., Rivista Italiana*, n°10, 29, Juillet 1993.
- 34- Les journées de Digne- Les-Bains, *Parfums Cosmét. Arômes*, 95, 101, 1990.
- 35- W.H. VAN DER BROEK, J.A. DE KRAA et M.H.VAN MENS; *Ind.Chim. Belge*, 32, 11, 1197, 1967.
- 36- R.DERRICHE, E.H. BENYOUSSEF, J.M. BESSIERE et R. BELABBES, "Influence de la variation de quelques paramètres opératoires sur l'extraction des concrètes de bois de cèdre de l'Atlas algérien." *EPPOS, Rivista italiana*, n°18, 11, Avril 1996.
- 37- R.DERRICHE, E.H. BENYOUSSEF, N. BENYAHIA et R. BELABBES, "Extraction à l'hexane de la concrète de bois de cèdre de l'Atlas algérien. Essais par planification factorielle des expériences." *A.J.O.T. Int., Série D, Vol. 13, 2-9, 1999*

Propriétés des Courbes de Percée
Cas du système « charbon actif - Phénol »

A.NAMANE, A.TYSZKOWSKI

Ecole Nationale Polytechnique, Département Génie de l'Environnement

المخلص

الدراسات المتخذة تستهدف إيجاد تأثير العوامل الفيزيائية التي تدخل في عملية أبعاد القينول أو حوامض الكربوليك من المحاليل المائية بتثبيتته على سرير كربون منشط.
المتغيرات المقومة هم: ارتفاع السرير و التدفق الحجمي .
الوسطاء المختارين لوصف تأثير المتغيرات على منحني الخروج هم:فعالية التفسيرات الكربون ، ارتفاع حيز التحويل المادي، سرعة انتقال هذه الأخره.
الوقف ، الحجم و فعالية السرير على نقاط الخروج و الاستنفاد.

Résumé

L'objectif de la présente recherche est : Les courbes de percée obtenues, il s'agit de trouver des relations permettant de déterminer l'influence de divers paramètres Opérateurs intervenants dans le processus de l'adsorption dynamique de composés phénolés.

♦ Après avoir déterminé les caractéristiques de notre charbon, Nous étudierons l'influence de diverses variables opératoires inhérentes au processus de l'adsorption tels que : la hauteur du lit et le débit volumique.

Les paramètres sélectionnés pour illustrer cette évaluation sont : la capacité fractionnaire, la hauteur de zone de transfert de matière, les temps de fonctionnement, les volumes traités, les quantités de phénols éliminées.

Mots clés : adsorption, colonne, charbon actif, phénol, eaux usées, produits organiques.

Abstract

Laboratory studies were conducted to delineate the influence of physical factors on the removal phenolic compounds from aqueous solutions by fixed bed of granular activated carbon.

Variables evaluated were the depth of the adsorbent and volumetric flow.

Parameters selected to describe the influence of these variables on column breakthrough curves were: the fractionnal capacity of bed, the height of the mass transfer zone, the rate of the MTZ, the working's times , the capacities treatment of bed at the breakthrough and exhaustive points respectively.

Key words: adsorption, column, active carbon, phenolic compounds, wastewaters , phenol

Introduction

Le concept de l'adsorption de produits organiques sur charbon n'est pas nouveau et dès le début du siècle des filtres ont été utilisés pour remédier aux caractéristiques organo-leptiques de l'eau, mais à ce jour, une compréhension complète du processus n'a pu être faite et une interprétation théorique de cette opération est très difficile[1, 4, 5].

En effet l'opération se déroulant en régime non Etabli, la distribution du soluté entre les phases mobile et stationnaire est une fonction complexe du temps et de l'espace[2]. Malgré cela, son utilisation est devenue systématique ces dernières années, à cause de deux raisons majeures à savoir :

1. Une création d'une technologie performante d'activation du charbon
2. Un abaissement du coût de traitement de l'eau par une réutilisation du charbon après sa régénération.

Le phénol a été choisi pour différentes raisons, [3, 6, 7] :

♦ On peut considérer que la structure du phénol est la structure de base de nombreux composés cycliques.

♦ Les phénols sont considérés comme des composés très toxiques, en plus de leurs réactivités avec d'autres substances pour donner des composés encore plus dangereux telles les PCB....

♦ Les phénols sont les principaux responsables de l'odeur nauséabonde de l'eau et de son goût désagréable.

I- Traitement des données Expérimentales

Le traitement des données obtenues a été fait en se basant sur la technique de la zone de transfert de matière,[4,5] ou plusieurs caractéristiques des courbes de percée ont été utilisées pour déterminer l'influence de divers facteurs sur la dynamique d'adsorption. A remarquer qu'un lit de charbon actif fonctionne comme un réacteur piston, la hauteur du piston est bien entendue schématisée par la hauteur de la ZTM.

Il s'agit maintenant de déterminer les caractéristiques de cette fraction du lit où se déroule le processus d'adsorption.

I-1-La capacité fractionnaire du lit :

Elle mesure l'efficacité d'élimination du charbon. Notée **F**, elle est définie comme étant la quantité de soluté effectivement éliminée par rapport à la capacité potentielle du charbon à l'intérieur de la ZTM (zone de Transfert de Matière), zone où s'effectue le phénomène de transfert. Elle est donnée par la relation :

$$F = \int [(C_0 - C_i) \cdot dV] / [C_0 \cdot (V_E - V_P)]$$

- L'intégration se fera entre les volumes de percé d'épuisement (V_P , V_E), volumes qui seront définis ultérieurement.

C_0 : Conc initiale de l'influent (mg/l)

C_i : Conc instantanée de l'effluent. (mg/l)

V_P : Volume traité au point de percée. (l)

V_E : Volume traité au point d'épuisement. (l)

♦ V_P : Le volume de percée est défini comme étant le volume correspondant à une concentration instantanée définie au préalable. Cette concentration dite de percée étant une norme de rejet de l'effluent, ou encore une concentration admissible .

♦ V_E : c'est le volume correspondant à une concentration instantanée de sortie de l'effluent supérieure ou égale à 80% de la concentration initiale. Le choix de cette concentration est arbitraire est dépend surtout du mode de fonctionnement du filtre du point de vue économique.

I-2 - La Hauteur de la Z T M

Elle mesure la vitesse d'élimination de l'adsorbât par l'adsorbant, autrement dit, elle nous renseigne sur la vitesse d'adsorption. Plus rapide est cette vitesse, plus faible est la hauteur de la zone de transfert de matière.

Notée H_Z , la hauteur de la ZTM est calculée comme suit :

$$H_Z = H_L \cdot [(V_E - V_P)] / [V_P + F \cdot (V_E - V_P)]$$

Avec H_L la hauteur du lit : (cm)

I-3-La vitesse de déplacement de H_Z

Notée R , elle nous renseigne sur la vitesse de déplacement de la ZTM, ou encore, nous indique la vitesse de saturation du lit. Elle est directement liée à la hauteur de zone de transfert de matière. Plus petite est cette hauteur, plus rapide est la vitesse de transfert, et plus rapide est la vitesse de saturation du lit. Cette vitesse est donnée par la relation :

$$R = H_Z \cdot Q / (V_E - V_P)$$

avec Q : Débit d'alimentation : (l / mn)

I-4- temps de percée et d'épuisement

L'étude des temps de percée et d'épuisement nous permettent de prévoir les cycles de transfert d'alimentation sur un autre filtre quand la concentration de percée est atteinte, et de régénération quand le filtre est saturé. Les différents résultats sont directement déduits des courbes de percée.

I-5-Quantités de produits éliminées

Les quantités de produit éliminées aux points de percée et d'épuisement, notées respectivement X_P et X_E sont déterminées graphiquement.

♦ La quantité de produit éliminée au point de percée correspond au volume d'eau épurée dont la concentration ultime est inférieure à la concentration de percée.

♦ Par contre celle au point d'épuisement, elle correspond au volume traité dont les concentrations sont comprises entre les concentrations de percée et celle d'épuisement. Elles se calculent comme suit :

$$X_P = 1/m \int (C_0 - C_i) \cdot dV \quad [X_P] = [mg]/[g]$$

avec m : masse d'adsorbant [g]

L'intégration se fera entre 0 et V_P

$$X_E = X_P + 1/m \int (C_0 - C_i) \cdot dV \text{ et dans ce cas}$$

l'intégration se fera entre les V_P et V_E

Expérimentation

Une colonne remplie de charbon actif en grains de 1cm de diamètre intérieur est alimenté à l'aide d'une pompe péristaltique d'une solution phénolée de concentration C_0 égale à 01m.mole par litre. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps réguliers et analysés sur spectrophotomètre UV-Visible "SHIMADZU"

Les débits d'alimentation variant entre 0,18l/h à 0,96l/h, alors que la hauteur du lit de 9cm à 24cm.

II- résultats expérimentaux,

Des courbes de percée obtenues, nous déterminerons en premier lieu les variations de la capacité fractionnaire du lit, de la hauteur de la zone de transfert de matière ainsi que de la vitesse de déplacement de cette dernière.

Nous déterminerons par la suite, au l'évolution des temps de fonctionnement, et les quantités de produit éliminées aux points de percée et d'épuisement, en fonction des débits d'alimentation et des hauteurs du lit.

Toutes ces variations sont représentées sur les figures 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12

Auparavant, les caractéristiques de notre adsorbant ont été déterminées, de même que, l'isotherme et la cinétique

L'isotherme d'adsorption obtenue est de type I qui suit la loi de LANGMUIR

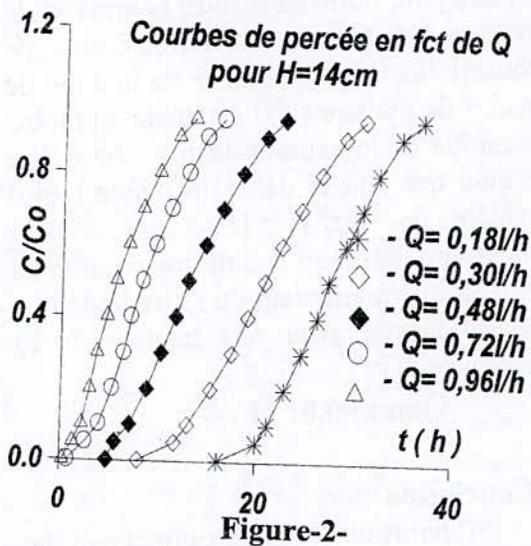
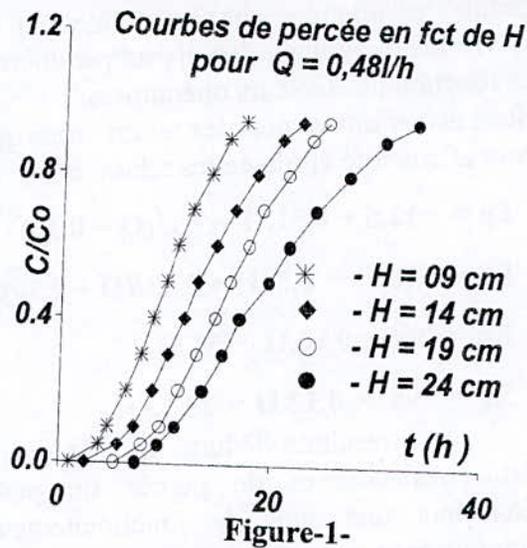
Tel que :

$$X/m = 20,92(0,09C_e) / (1 + 0,09C_e)$$

L'étude de la cinétique montre que plus de 80% du phénol est adsorbé au bout de 24 h.

Caractéristiques	Valeurs	Unités
Masse volumique réelle	1,55	g . cm ⁻³
Masse volumique apparente	1,27	g . cm ⁻³
Densité des particules	1,14	g . cm ⁻³
Porosité %	29	/
Volume poreux total	0,14	Cm ³ . g ⁻¹
Diamètre moyen	1879,3	μ m
Coefficient d'uniformité	1,69	/
Indice d'iode	1524	Mg de I ₂ / g de C
Humidité %	2,08	/
Surface spécifique	1325	m ² . g ⁻¹

II-1-Courbes de percée



Comme on le constate les temps de percée augmentent avec la hauteur et diminuent avec le débit, ceci ne voulant absolument pas dire que les volumes traités varient dans les mêmes conditions. Le tracé du volume traité en fonction du temps de fonctionnement varie de façon imprévisible et n'obéit à priori à aucune loi.

Interprétation et Discussion

♦ **F** - Comme nous le voyons, la capacité fractionnaire **F** du lit, augmente légèrement avec la hauteur du lit et diminue de même avec le débit. Mais dans les deux cas, elle tend vers une valeur limite.

Le fait d'augmenter la hauteur du lit permet l'établissement de la ZTM, (ce qui n'est pas le cas avec l'augmentation du débit)et donc d'améliorer le processus d'adsorption. En réalité c'est le temps de formation de la ZTM qui diminue quand la hauteur du lit augmente et diminue inversement avec le débit. Mais dès que la ZTM s'établit, la variation de cette dernière avec les conditions hydrodynamiques et physico-chimiques du système est pratiquement insignifiante, et à la limite on peut dire que **F** est une caractéristique du système étudié.

♦ **Hz** - La hauteur de la ZTM est un des plus importants paramètres dans l'adsorption en colonne, puisque c'est elle qui détermine l'efficacité d'élimination de notre adsorbant. D'autre part, elle mesure la vitesse d'échange du soluté entre les phases. Plus rapide est cette vitesse plus petite est la hauteur de la ZTM, plus grande est l'efficacité d'échange. En augmentant le débit, on augmente le temps de séjour des molécules dans la colonne due à l'encombrement stérique, ou encore au choix d'un site préférentiel dans le cas de la hauteur. Donc dans les deux cas on diminue la vitesse d'échange adsorbât - adsorbant.

♦ **R** - Une autre caractéristique des courbes de percée tout aussi importante que la hauteur de la ZTM dans l'exploitation de filtre, est la vitesse de déplacement de la ZTM, qui détermine les temps de fonctionnement et de régénération.

En augmentant la hauteur, on ne change pratiquement pas les conditions hydrodynamiques dans la colonne, par contre, on augmente simultanément la Hauteur de ZTM et le volume de solution épuré, les effets conjugués de ces deux paramètres entraînent, une constance de la vitesse de déplacement de la ZTM.

Par contre le fait d'augmenter le débit, et par la même de la hauteur de la ZTM entraîne une augmentation de la vitesse de Déplacement de la ZTM .

♦ **T_p** le temps de percée est directement lié à la hauteur du lit et au débit d'alimentation, et indirectement à la hauteur de la ZTM et à son déplacement.

Plus faibles sont la hauteur de la ZTM et son déplacement, plus grand est le temps de percée. Or ces dernières augmentent avec le débit entraînant par conséquent sa diminution.

La vitesse de déplacement de la ZTM étant indépendante de la hauteur du lit, une augmentation de cette dernière, entraîne un accroissement du temps de percée.

A remarquer que les volumes traités au point de percée évoluent de la même manière que les temps de percée correspondants.

♦ **X_p** on constate que la quantité de produit éliminé par gramme de charbon diminue avec le débit et est pratiquement indépendante de la hauteur.

On a vu précédemment que le fait d'augmenter le débit, c'est à dire, augmenter la hauteur de la ZTM et son déplacement, entraîne une diminution de l'efficacité d'élimination, par contre en augmentant la hauteur du lit, on augmente de même que le débit, la hauteur de la ZTM, mais sa vitesse de déplacement restant constante entraîne une augmentation du temps de séjour du soluté, donc améliore l'adsorption. L'effet conjugué de ces deux phénomènes fait que la quantité adsorbée reste pratiquement constante.

♦ **X_E** la quantité de produit éliminée le évolue de façon identique à la quantité **X_p**. Sauf que maintenant (contrairement à avant la concentration de sortie où l'adsorption ne concernée que la zone de transfert de matière), on considère que c'est tout le filtre qui travaille. Comme la saturation n'est pas totale, l'apport de la zone d'avant la ZTM n'est pas négligeable. .les modifications des variables opératoires sont atténuées.

IV- Calcul

Des différents graphes nous avons déduit des relations simples permettant de suivre les évolutions des divers paramètres en fonction des facteurs opératoires.

Nous avons trouvé pour les temps ainsi que pour la quantité éliminée les relations :

$$T_p = -12,5 + 0,51.H + 7,1/(Q + 0,15)$$

$$T_E = - 16,2 + 0,5. H + 37,3/(Q + 0,70)$$

$$X_p = 59,6 + 0,12.H - 33.Q$$

$$X_E = 98 - 0,12.H - 23,2.Q$$

Des résultats déduits directement à partir des courbes de percée on peut déterminer une zone de fonctionnement optimale pour notre filtre avec comme seule hypothèse est que le filtre fonctionne de façon minimale si la hauteur de la zone de transfert de matière (Hz) est égale au moins à la moitié de la hauteur du lit, c'est à dire que quel que soit le débit on relève toutes les valeurs de $H_z/H = 1/2$

Des graphiques on en déduit une relation de travail simple permettant de relier le débit à ne pas dépasser pour une hauteur de lit donnée à savoir :

$$Q_{max} = 0,01.H_{LIT}$$

V- Conclusion

Auparavant le dimensionnement des filtres de charbon actif reposait essentiellement sur des considérations hydrodynamiques, ne prenant pas en compte les caractéristiques physico-chimiques du système. Or il s'avère que l'étude de ces paramètres est primordiale et ne pouvait être négliger si on veut optimiser un quelconque système ou s'effectue des phénomènes de diffusion.

Le but de la présente recherche était justement, l'évaluation et la compréhension de l'influence de certains paramètres intervenant dans le processus de l'adsorption en colonne du Phénol sur du charbon actif en grains, pour pouvoir par la

suite, proposer une méthode de fonctionnement optimale du système.

Finalement des courbes de percée obtenues, en appliquant une technique d'exploitation des données expérimentales très simple, qui est **La Zone de Transfert de Matière**, on peut déterminer:

- ◆ La vitesse de saturation de notre adsorbant.
- ◆ La proportion d'adsorbant qui participe au transfert.
- ◆ La performance de notre adsorbant
- ◆ D'établir des corrélations assez concordantes avec les résultats expérimentaux.
- ◆ Délimiter une zone de fonctionnement optimale.

Bibliographie

1. S.D.FAUST H.STUTZ, O.M.ALY « separation and identification of phenolic compounds from polluted waters » Rutgers university- 1971.
2. J.S.ZOGORSKI, S.D.FAUST, « feasibility of removing phenol from surface waters by carbon adsorption ».LRO sd world congress on water resources. New delhi-India- Vol II,89,1975.
3. W. ARBACH, S. MARK « Activated sludge to a phenol transient »; journal water pollution control federation ; Vol 62, N° 5, pp684-691 ; 1990.
4. A.S MICKAELS « Simplified methods of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange », ind eng chem, vol 44, pp 1922, 1952
5. -M. LUKCHIS, chem eng, vol 80, N°6, pp 111, 1952
6. -Comittee report on « Research on taste and odors », JAWWA, 62-59, 1970
7. ooklet on taste and odor control in water purification,published Westvaco corp,1970
8. W.J.WEBER « Phisiochemical process for water quality control », Wiley interscience, New York, 1972
9. G.VALENCIA and E.F.GLONYA « On synthesis of activated carbon design

column data » Research report, University of Texas, Austin 1972.

10. W.J.WEBER « Simulation and design models for adsorption processes » Env.Scie.Tech, pp1096, 1987

11. W.J.WEBER « A microscale system for estimation of model parameters for fixed bedadsorbers. » Env Scie Tech, pp 1040, 1987

12. V. BRAUCH « theoretical, and experimental determination of breacktrough curves in activated carbon columns » Chem Eng Scie, pp539, 1975.

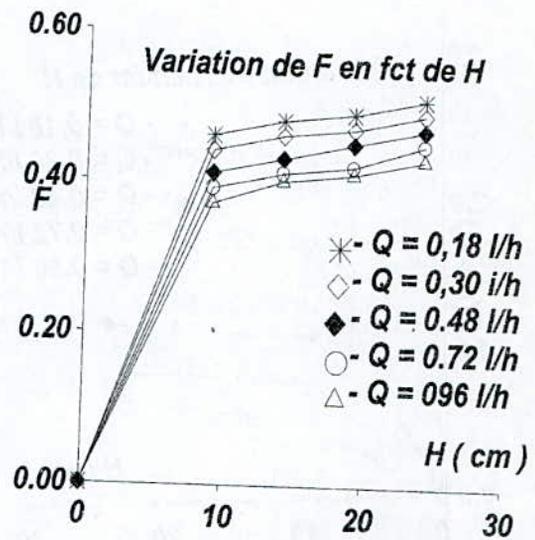


Figure-3-

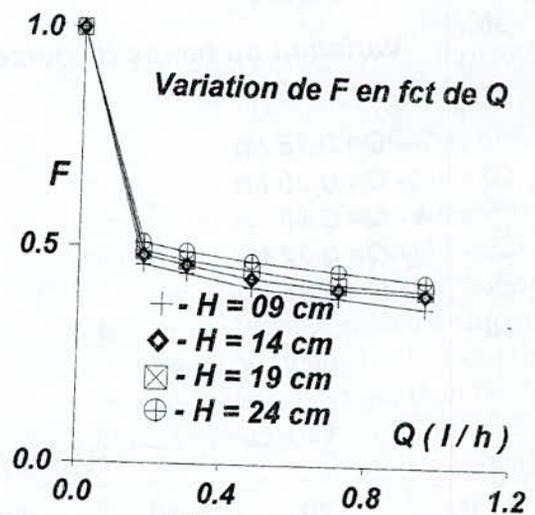
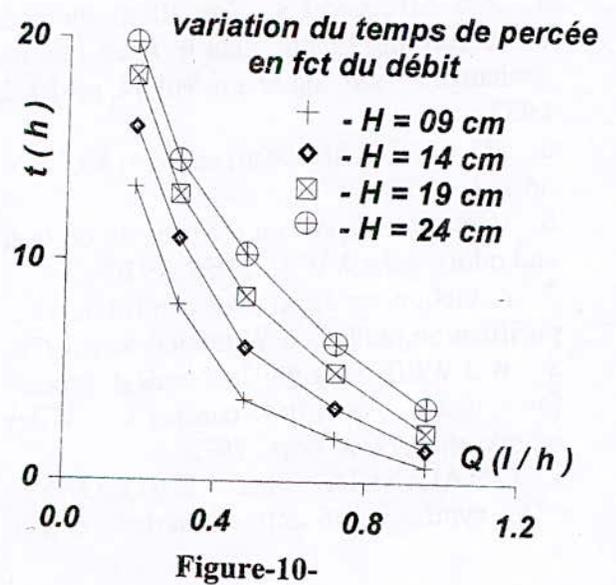
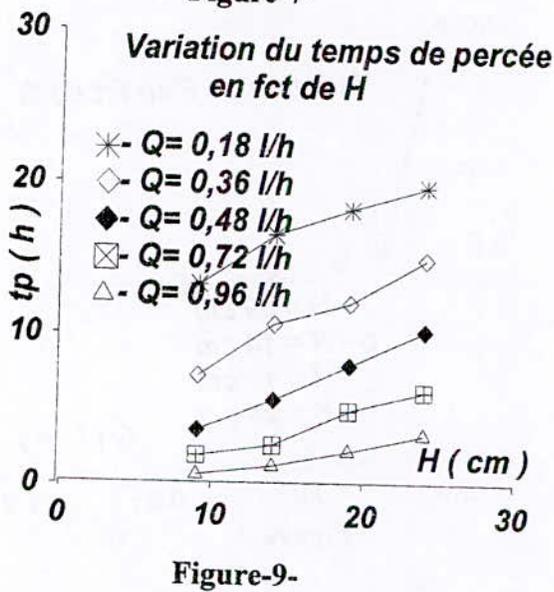
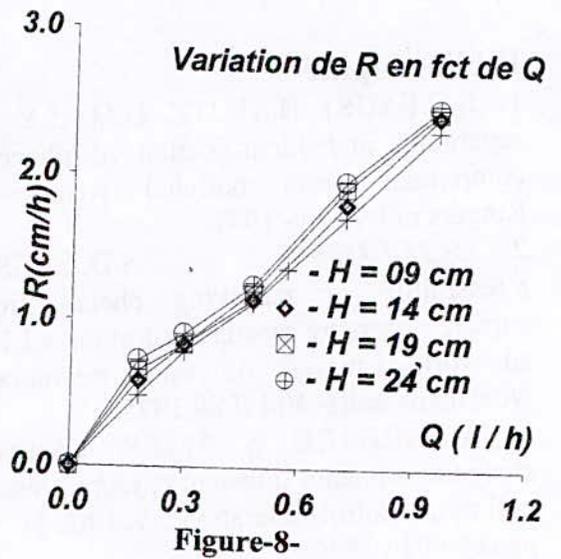
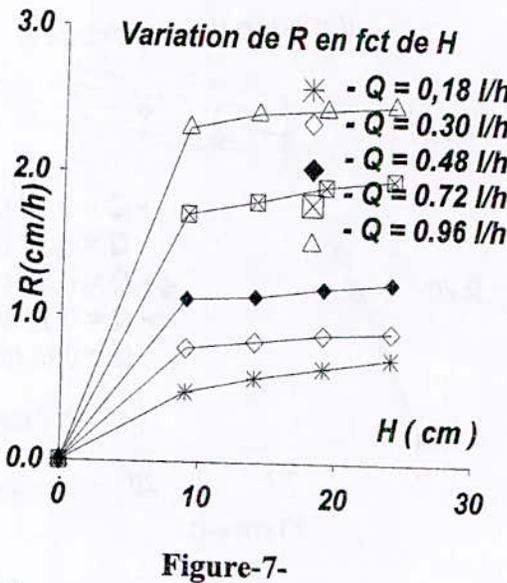
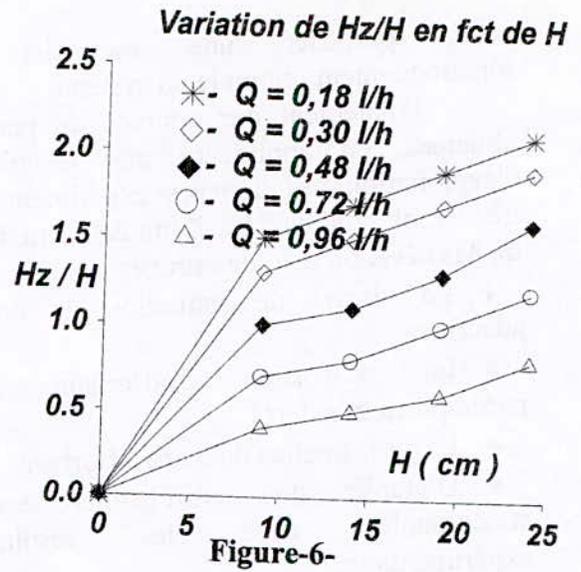
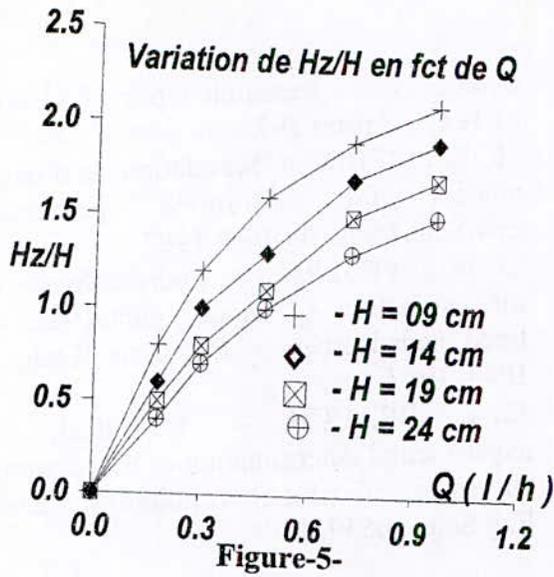


Figure-4-



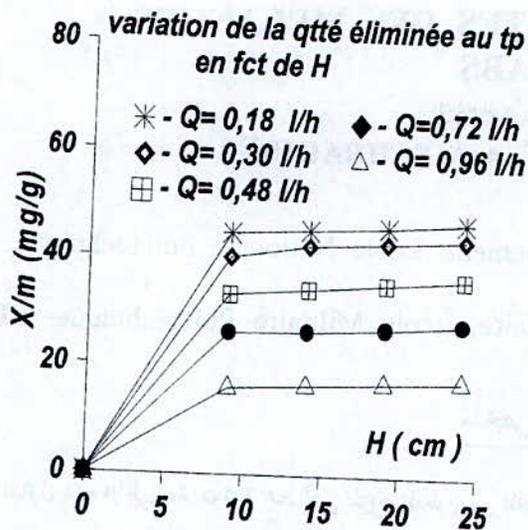


Figure-11-

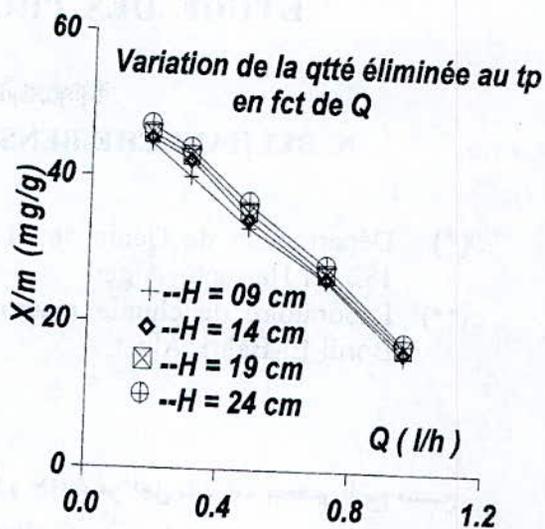


Figure-12-

ETUDE DES PROPRIETES DES MELANGES PVC/ABS

N. BELHANECHÉ-BENSEMRA*, A. MECHRAOUI**

(*) : Département de Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Polytechnique, BP 182, El-Harrach, Alger.

(**) : Laboratoire de chimie macromoléculaire, Ecole Militaire Polytechnique, BP17, Bordj-El-Bahri, Alger.

ملخص

تناول هذه الأطروحة دراسة خصائص المزيج المتكوّن من المادتين PVC و ABS من أجل ذلك قمنا بتحضير المزيج مع تغير نسبة المادتين من 0 إلى 100% ثم درسنا الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذا الأخر باستخدام التحليل الحراري (DSC) و وسيلة التحليل الطيفي ما تحت الحمراء المرفقة بتحويل فوري أما بالنسبة للخصائص الميكانيكية فلقد تم دراسة تغير كل من خاصية الجبر والصدم وكذلك خاصية الصلابة بدلالة تكوين المزيج.

في الأخير قمنا بدراسة تأثير إضافة جبرن على هذه الخصائص و ذلك بإضافته إلى المزيج بنسبة 30% من وزن مادة PVC.

مفاتيح : التحليل الطيفي ما تحت الحمراء - الصدم - الجبر - الصلابة - PVC - ABS - جبرن

Résumé :

Ce travail porte sur l'étude des propriétés des mélanges du PVC avec l'ABS. Pour cela, des mélanges de compositions variables de 0 à 100% en poids ont été réalisés. Leurs propriétés physico-chimiques ont été déterminées par analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC) et par spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier (IRTF). La variation des propriétés mécaniques telles que le comportement en traction, la résistance au choc et la dureté a été suivie en fonction de la composition des mélanges.

Enfin, l'influence d'un plastifiant, introduit à un taux de 30% en poids, sur ces propriétés mécaniques a été considérée.

Mots clés : PVC, ABS, DSC, IRTF, traction, dureté, choc, plastifiant.

Abstract :

The aim of this work is to study the properties of the PVC and ABS blends. For this purpose, variable compositions of blends from 0 to 100% in weight were realized. Their physico-chemical properties were determined by differential scanning calorimetric analysis (DSC) and Fourier transform infra-red spectroscopy (FTIR). The variation of mechanical properties such as tensile behavior, impact resistance and hardness was studied according to the composition of blend.

Finally, the influence of a plasticizer introduced at a level of 30% in weight, on the its on the mechanical properties has been considered.

Key words : PVC, ABS, DSC, FTIR, tensile, hardness, impact, plasticizer.

I- Introduction :

Les mélanges de polymères consistent à élaborer des nouveaux matériaux avec des propriétés améliorées par rapport à celles des polymères constitutifs de base. Le mélange de polymères offre plusieurs avantages économiques. Il est une nécessité pour plusieurs résines, afin d'améliorer leur mise en œuvre ou la résistance au choc (par exemple, les résines semicristallines) [1]. Il permet aussi de générer rapidement et économiquement une gamme donnée de propriétés mécaniques, chimiques ou autres [2,3-5]. Par ailleurs, d'un point de vue écologique, la technologie des mélanges de polymères est utilisée pour augmenter le recyclage des déchets des matières plastiques [6,7]. Le présent travail porte sur l'étude des propriétés des mélanges de polychlorure de vinyle (PVC) et d'acrylonitrile-butadiène-styrène (ABS).

II- Méthodologie expérimentale :

Dans cette étude, le PVC (4000M), fourni par l'ENIP de SKIKDA et l'ABS produit par BASF (Allemagne) ont été utilisés. Pour la caractérisation physico-chimique les deux polymères ont été mélangés après purification à des taux variant de 0 à 100% en poids en l'absence d'additifs. Les températures de transitions vitreuses ont été mesurées à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer DSC-7 système avec une vitesse de chauffe de 20°C /mn. Les spectres infra-rouge ont été enregistrés à l'aide d'un spectro photomètre infra-rouge à transformée de fourier de marque philips type pv 9800 piloté par un IBM p3202 avec une résolution de 2 cm⁻¹. Pour l'étude mécanique les formulations réalisées sont regroupées dans le tableau 1 ainsi que les additifs de transformation de la résine de PVC qui ont été utilisés. Les mélanges ont été réalisés à l'aide d'un mélangeur à deux cylindres opérant à la température de 185 °C pendant 5 minutes. Des plaques de 2 et 4mm d'épaisseur ont

été réalisées à l'aide d'une presse hydraulique sous une pression de 15 MPa et une température de 200°C pendant 45 secondes puis on a effectué un refroidissement sous pression pendant 3minutes.

Les différents essais mécaniques réalisés sont :

Tableau I. Formulations rigides réalisées(% en poids).

Taux de PVC	de 0% jusqu'à 100%
Taux d'ABS	de 100% jusqu'à 0%
Lubrifiant Acide Stéarique	1% en poids de PVC
Stabilisant (Phosphite bibasique de plomb)	1% en poids de PVC

Note : Les mêmes formulations ont été réalisées en ajoutant le plastifiant (Phtalate de di(éthyle-2 hexyle)) à un taux de 30% en poids de PVC (formulations souples).

- essai de dureté type shore D selon la norme DIN 53505 [8]
- essai de choc IZOD selon la norme ASTM D256-73 [9] à l'aide d'un appareil de type ZWICK muni d'un pendule de 10,8 Joules.
- essai de traction selon la norme ISO37 [10] à l'aide d'une machine de type DY25. La vitesse de déformation à été maintenue constante et égale à 5mm/min pour tous les essais.

III- Résultats et discussion :

La figure 1 représente les thermogrammes de l'ABS et du PVC ainsi que ceux des mélanges ayant les taux suivants : 20, 40, 60 et 80% en poids de PVC. L'analyse thermique par la DSC montre que ces mélanges présentent deux

valeurs de la transition vitreuse ce qui montre l'incompatibilité des deux polymères sur toute la gamme de concentrations étudiée.

La figure 2 illustre les spectres Infra-rouge des deux polymères purs ainsi que ceux des mélanges comportant 10, 30 et 50% en poids de PVC. Toutes les bandes caractéristiques des deux polymères purs sont présentes. Le spectre de l'ABS pur se caractérise par la présence d'une fine bande intense et bien résolue à 2238 cm^{-1} due à la vibration du groupement ($-\text{C}\equiv\text{N}$) [11]. Le PVC n'absorbant pas dans cette région, donc une interaction spécifique du type liaison hydrogène ($-\text{C}\equiv\text{N} \dots \text{H}-\text{C}-$) entre le groupe $-\text{C}\equiv\text{N}$ de l'ABS et le groupe $-\text{CH}$ du PVC se traduirait par un déplacement de cette bande caractéristique. Or, aucun déplacement n'a été observé dans le cas de toutes les formulations considérées. Ainsi, l'absence d'interaction spécifique est responsable de la non miscibilité des deux polymères telle qu'elle a été observée par la DSC.

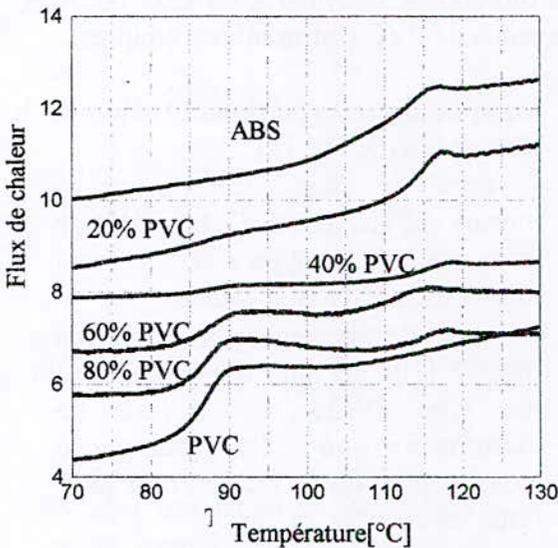


Figure 1. Thermogrammes du PVC de l'ABS et des mélanges PVC/ABS

La figure 3 illustrant la variation de la dureté des mélanges rigides (sans plastifiant) et souples (avec plastifiant) permet de constater que la dureté est

proportionnelle au taux de PVC dans le cas des premiers

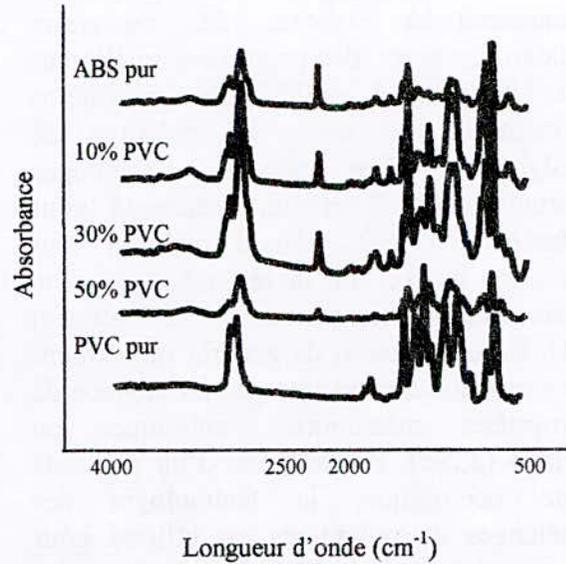


Figure 2. Spectres IRTF du PVC, de l'ABS et de quelques uns de leurs mélanges.

Par contre, elle est inversement proportionnelle en taux de PVC dans le cas des mélanges souples et présente deux zones de linéarités différentes : inférieure et supérieure à 60% en PVC. La figure 4 permet de noter que la résistance au choc des mélanges rigides diminue en fonction de la teneur en PVC pour atteindre un palier à partir d'une teneur de 50%.

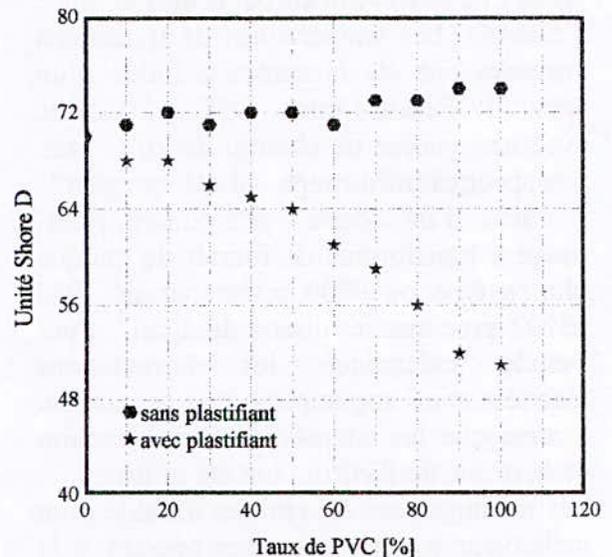


Figure 3. Variation de la dureté Shore D des mélanges PVC-ABS

Les mélanges souples présentent une meilleure résistance au choc et à partir de 60% en PVC, les éprouvettes entaillées ne se cassent plus.

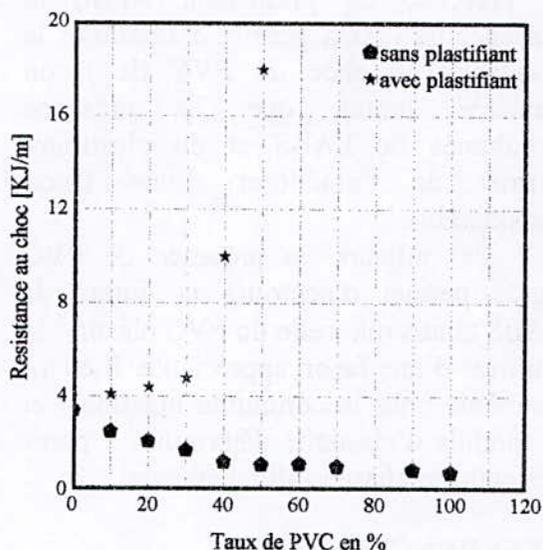


Figure 4. Variation de la résistance au choc des mélanges PVC-ABS

Les figures 5 et 6 illustrent le comportement en traction des mélanges rigides et souples, respectivement.

Pour les mélanges rigides (figure 5) les courbes obtenues présentent trois parties distinctes : une partie linéaire qui décrit le comportement élastique, une deuxième partie où la charge atteint un niveau maximal pour ensuite décroître avec l'accroissement de l'allongement. Un adoucissement notable de la matière se produit et il en résulte que la charge nécessaire pour maintenir la vitesse de déformation constante diminue. La troisième partie débute au minimum de charge où la bande de déformation s'étend pour envahir toute l'éprouvette. Dans cette partie on constate une augmentation de l'allongement qui croît indéfiniment avec une légère décroissance de la charge appliquée, et ceci se produit jusqu'à rupture totale de l'éprouvette.

Les mélanges plastifiés présentent deux types de comportement en traction (figure 6). Le premier type est similaire à celui des mélanges rigides et il se produit pour les

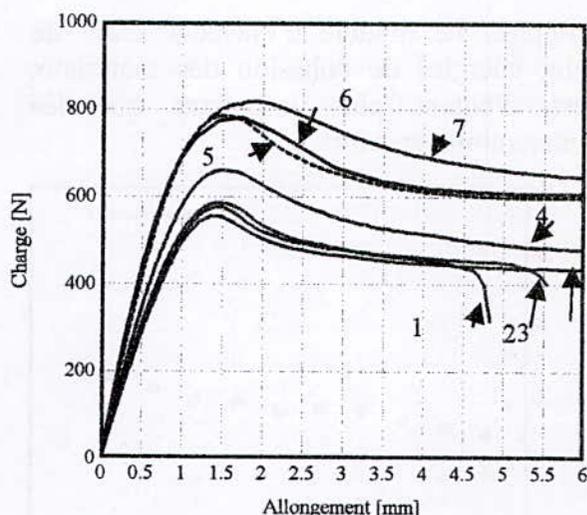


Figure 5. Comportement en traction des mélanges PVC-ABS rigides. 1 : ABS pur ; 2 : 10% PVC ; 3 : 30% PVC ; 4 : 50% PVC ; 5 : 70% PVC ; 6 : 90% PVC ; 7 : PVC pur

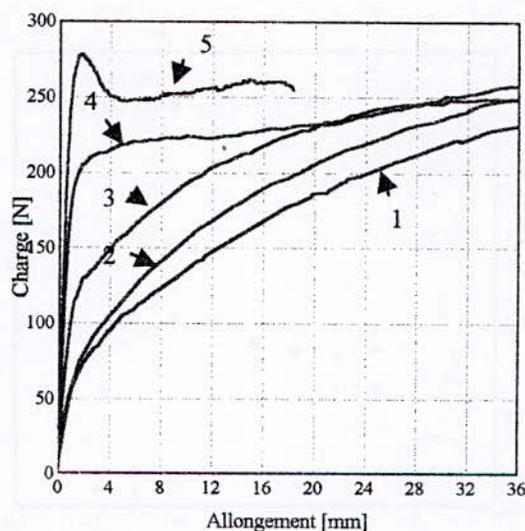


Figure 6. Comportement en traction des mélanges PVC-ABS plastifiés. 1 : PVC pur ; 2 : 90% PVC ; 3 : 80% PVC ; 4 : 60% PVC ; 5 : 50% PVC

mélanges ayant des taux de PVC inférieurs à 60%, tandis que le deuxième type est caractérisé par de faibles charges et des déformations plus grandes (plus de 200%). La figure 7 illustrant l'évolution de la contrainte maximale des mélanges PVC-ABS rigides et plastifiés montre que cette dernière augmente avec le taux de PVC et diminue avec l'addition du plastifiant. Cette contrainte demeure stable à partir de 60% de PVC dans le cas des mélanges

souples. Le module d'élasticité étant lié aux énergies de cohésion des matériaux est d'autant plus important que les interactions sont fortes.

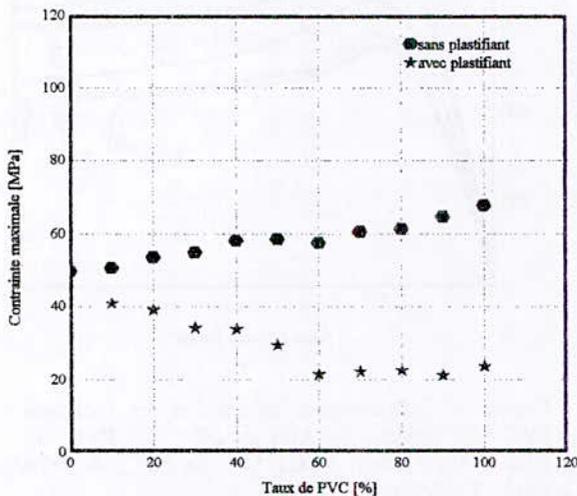


Figure 7. Variation de la contrainte maximale des mélanges PVC-ABS (rigides et plastifiés)

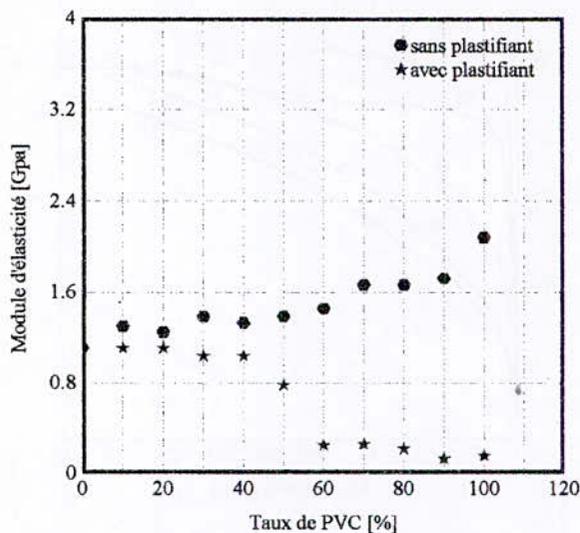


Figure 8. Variation du module de Young des mélanges PVC-ABS (rigides et plastifiés)

La présence de plastifiant diminue les interactions interchaines, ce qui se traduit par une diminution du module de Young par rapport aux mélanges rigides (figure 8). Ce dernier décroît pour atteindre des valeurs encore plus faibles à partir du taux de 60% de PVC plastifié.

Ceci est en accord avec le changement de comportement des mélanges plastifiés observé dans la figure 8.

IV- Conclusion :

Les propriétés mécaniques des mélanges étudiés dépendent aussi bien des teneurs respectives en ABS et PVC que de la présence de plastifiant. Ainsi, la présence de l'ABS permet d'améliorer la résistance au choc du PVC de façon modérée tandis que la présence simultanée de l'ABS et du plastifiant permet de l'améliorer d'une façon considérable.

Par ailleurs, la présence de PVC rigide permet d'accroître la dureté de l'ABS tandis que celle du PVC plastifié la diminue d'une façon appréciable. Il en va de même pour la contrainte maximale et le module d'élasticité déterminés à partir des courbes charges-allongements.

REFERENCES :

- [1] L. A. Utracki, A. Aji and M. M. Dumoulin, CDROM « The polymeric Materials Encyclopedia », CRC Press Inc Materials Encyclopedia », CRC, Press, Inc, (1996)
- [2] Jean Bost «Matières plastiques. tome I Chimie Applications », Ed. Technique et documentation, Paris (1982)
- [3] A. Dobraczynski, M. Piperaud, J. P. Trotignon et J. Verdu, «les matières plastiques » Edition de l'usine nouvelle, Paris (1982)
- [4] D.R. PAUL et S. NEWMAN « Polymer blends », Vol.1, Academic Press, Inc New York, (1978)
- [5] A.G. JTIFANO et P. MILANO «Nouveau Dictionnaire des Matières plastiques », Ed. Société Metalomeccanica plast, Milan, (1979)
- [6] B. SEYMOUR et C. E. CARRAHER, «polymer chemistry an introduction », Second Edition, MARCEL DEKKER INC New York, (1988)
- [7] M. REYNE, «Les plastiques: polymères, transformations et applications», HERMES, PARIS (ISS2)
- [8] norme DIN 53505, «Testing of rubber, elastomers and plastics Shore hardness testing A and D », 1987

[9] norme ASTM D 256-73 « Standard Methods of test for Impact Resistance and Electrical Insulating », 1973

[10] norme ISO 37, «caoutchouc vulcanisé ou thermoplastiques-Détermination des caractéristiques de contrainte-déformation en traction », 3^{ème} Edition, 1994

[11] J.C. Henniker, «Infrared spectrometry of industrial polymers», Academic press, London and Newyork (1967)

Remerciements:

Ce travail s'est effectué avec la collaboration des laboratoires de :

- Chimie macromoléculaire, matériaux et pyrotechnique de l'EMP de Bordj-El-Bahri.
- L'Institut Algérien du Pétrole de Boumerdès.
- L'ERMA Aéro de Dar-El-Baida.
- Le CERHYD de Dar-El-Beida.
- L'institut de mécanique de L'USTHB.

Les auteurs tiennent à en remercier le personnel et la direction pour toute l'aide apportée.

ETUDE DE LA RELATION STRUCTURE-PROPRIETES DES MELANGES PVC-PMMA

I. Caractérisation physico-chimique A. Bedda *, N. Belhanèche- Bensemra **

(*) : Laboratoire de Chimie Macromoléculaire, Ecole Militaire Polytechnique, BP17, Bordj-El-Bahri, Alger.

(**) : Département de Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Polytechnique, BP 182, El-Harrach, Alger.

ملخص

هذا العمل يتضمن دراسة علاقة البنية بالخصائص للمزيج (PVC-PMMA) . لهذا مزائج بنسب مختلفة من 0 الى 100 % وحدة كتلية تم تحضيرها . الخصائص الفيزيوكيميائية للخلائط تم دراستها بمواسطة التحليل الحراري (DSC) و التحليل الطيفي للأشعة ما تحت الحمراء المرفقة بتحويل فورييه (IRTF) . النتائج تشير الى ان المادتان تمتزجان كلياً بالنسبة للخلائط التي لا تزيد بها نسبة PMMA عن 60 % وحدة كتلية ، هذا الامتزاج ناتج عن وجود رابطة هيدروجينية تم اخذها بعين الاعتبار عند الدراسة بواسطة طريقتي التحليل الطيفي و الأشعة ما تحت الحمراء و ذلك بين جزيئ (C=O) للـ PMMA و هيدورجين الجزيئ CH Cl للـ PVC . تقسيم البيان الخاص لامتصاص الجزيئ C=O الى بياناته الاساسية مكننا من حساب نسبة الجزئيات المرتبطة و التي تتزايد في مجال التمازج للمادتين .
كلمات مفاتيح : PVC ، PMMA ، مزيج ، تحليل حراري ، تحليل طيفي للأشعة ما تحت الحمراء ، تمازج ، رابطة هيدروجينية .

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de la relation structure-propriétés des mélanges PVC-PMMA. Pour cela des mélanges de compositions variables allant de 0 à 100% en poids ont été réalisés. Leur caractérisation physico-chimique a été effectuée par analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC) et Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

L'analyse des thermogrammes obtenus montre que les deux polymères étudiés sont miscibles jusqu'à un taux de 60% en poids de PMMA. Cette miscibilité est due à une interaction spécifique du type liaison hydrogène, mise en évidence par IRTF, entre le groupement carbonyle (C=O) du PMMA et l'hydrogène du groupement (CHCl) du PVC. La déconvolution à deux bandes a montré un accroissement du taux de groupements associés dans le domaine de miscibilité des deux polymères.

Mots clés : PVC, PMMA, Mélange, DSC, IRTF, Miscibilité, Liaison hydrogène.

Abstract

The aim of this work is to study the structure and properties relationship of PVC-PMMA blends. For that, blends of variable compositions from 0 to 100 Wt % were realised. Their physico-chemical characterization has been carried out by differential scanning calorimetric analysis (DSC) and Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR).

Thermogram analysis showed polymer miscibility until 60 Wt % of PMMA. This miscibility is due to a specific interaction of type hydrogen bonding between carbonyl group (C=O) of PMMA and hydrogen from (CHCl) group of PVC. The two bands deconvolution showed an increasing of associated groups percentage in the domain of miscibility.

Key words : PVC, PMMA, Blends, DSC, FTIR, Miscibility, hydrogen bonding.

I. Introduction :

La réalisation de mélanges de polymères a pour objectif l'élaboration de nouveaux matériaux à propriétés améliorées [1]. De plus, élaborer un nouveau matériau à partir d'un mélange de polymères est moins coûteux et moins aléatoire que de synthétiser un polymère dont les propriétés sont inconnues à partir d'un nouveau monomère. Les mélanges sont aussi réalisés pour générer rapidement et économiquement une gamme de propriétés chimiques, mécaniques ou autres [1-3]. D'un point de vue écologique, la technologie des mélanges de polymères permet d'augmenter le recyclage des déchets des matières plastiques [4].

La première étude sur le système PVC-PMMA a été effectuée par Schurer et coll [5]. En se basant sur des considérations thermodynamiques, c'est à dire, en supposant que deux polymères caractérisés par des valeurs similaires du paramètre de solubilité δ ont le plus de chance d'être compatibles, ils ont étudié la miscibilité du PMMA ($\delta = 9,5 \text{ cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$) et du PVC ($\delta = 9,6 \text{ cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$) par DSC et analyse mécanique dynamique. Ils ont conclu que le PVC est partiellement miscible avec le PMMA atactique (PMMA-at) et syndiotactique (PMMA-st) jusqu'à un taux de 60% en poids de PMMA mais non compatible avec le PMMA isotactique (PMMA-it).

E. J. Vorenkamp et coll [6] ont trouvé aussi qu'il était possible d'améliorer la miscibilité du PVC et du PMMA par une chloration modérée du premier. Cela est dû à une interaction spécifique entre le groupe carbonyle du PMMA et le groupe CHCl du PVC chloré ($>C=O \cdots HC-Cl$).

Ce travail porte sur l'étude de la relation structure-propriétés des mélanges PVC-PMMA. Ce premier article concerne la caractérisation physico-chimique. Pour cela des mélanges de compositions allant de 0 à 100% en poids ont été réalisés. Leur

caractérisation a été effectuée par analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC) et par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

II. Méthodologie expérimentale:

• Produits utilisés:

Tableau 1. Produits utilisés

Polymère	Nature chimique	Nom commercial	Fournisseur
PVC	$(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_n$ Cl	4000M	ENIP Skikda
PMMA	$(-\text{CH}_2-\text{C}-)_n$ COOCH ₃ CH ₃	Vedril 09	BASF Allemagne

• Analyse par DSC :

Une masse totale de 2 gr de mélange PVC-PMMA a été dissoute dans 20ml de tétrahydrofurane (THF). Après 24 h d'agitation, les polymères sont coprécipités à l'eau distillée, puis séchés sous vide à 40°C pendant 3 jours. Le tableau 2 récapitule les formulations réalisées.

Les températures de transitions vitreuses (T_g) ont été mesurées à l'aide d'un appareil de type Perkin-Elmer DSC-7 système. Chaque échantillon a été chauffé sous courant d'azote de 30°C à 170°C avec une vitesse de chauffe de 20°C/min.

• Analyse par IRTF :

Des solutions de 40 mgr de chaque mélange dans 1 ml de THF ont été préparées. Après agitation pendant 24 h, les polymères sont coprécipités à l'eau distillée. Après séchage, les poudres recueillies sont redissoutes à nouveau dans le THF, étalées sur les pastilles de KBr puis séchées.

Les pastilles ainsi obtenues ont été analysées à l'aide d'un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier de marque PHILIPS type PU 9800 piloté par un PC type IBM P 3202 avec une résolution de 2 cm⁻¹.

Tableau 2. Formulations réalisées pour la caractérisation physico-chimique

PVC (% en poids)	De 0 à 100% avec un pas de 10
PMMA (% en poids)	De 100 à 0% avec un pas de 10

III. Résultats et interprétation:

Une étude préliminaire de compatibilité des deux polymères a été effectuée en solution dans le tétrahydrofurane à température ambiante. L'observation d'une seule phase en solutions relativement concentrées et d'un film transparent après évaporation du solvant est une indication de la miscibilité des polymères [7,8].

La non miscibilité s'explique par la différence relativement élevée des paramètres de solubilité des deux polymères. En effet, selon Coleman et Coll. [9,10], une paire de polymères serait miscible si la différence entre leurs paramètres de solubilité est faible ($\delta_{ij} < 0,1 \text{ cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$) et ces derniers ne développent pas d'interactions spécifiques. Les mêmes auteurs stipulent qu'en présence d'interactions spécifiques de type liaison hydrogène une paire de polymères serait miscible même si la différence entre leurs paramètres de solubilité est inférieure à $0,1 \text{ cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$.

Pour le mélange PVC-PMMA, la différence entre les paramètres de solubilité et de $0,1 \text{ cal}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$ [5], d'où la miscibilité serait la conséquence de l'existence d'interactions spécifiques. Les résultats de cette étude préliminaire sont présentés dans le tableau 3.

Tableau 3. Résultats du test préliminaire de compatibilité des mélanges PVC-PMMA

Taux de PMMA (% en poids)	Aspect en solution.	Aspect des films
[0 à 60]	Une seule phase	Transparent
[60 à 100]	Deux phases	Opaques

L'observation de l'aspect des mélanges en solution dans le THF et de celui des films obtenus après évaporation du solvant permet de conclure que les deux polymères étudiés seraient miscibles jusqu'à un taux de 50% en poids de PMMA environ. En effet, c'est à partir de 60% en poids de PMMA que sont apparues deux phases distinctes en solution et des films opaques après évaporation du solvant.

L'examen des thermogrammes de la figure 1 permet de noter la présence d'une seule température de transition vitreuse pour les mélanges dont le taux de PMMA est inférieur à 60% en poids, alors que celui des thermogrammes de la figure 2 permet de noter l'apparition d'une deuxième température de transition vitreuse. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Schurer & coll. [5].

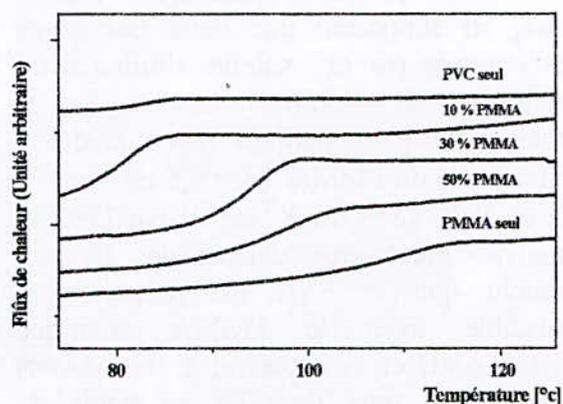


Figure 1. Thermogrammes des mélanges PVC-PMMA présentant une température de transition vitreuse unique

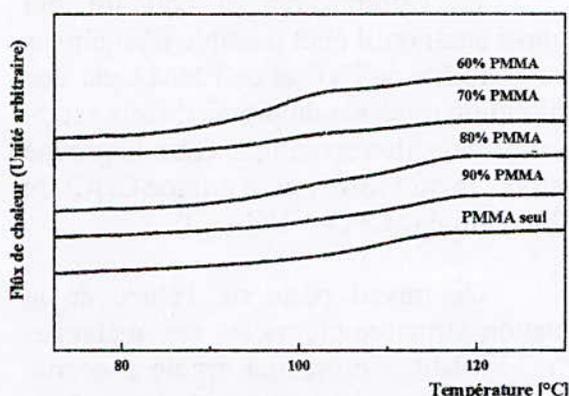


Figure 2. Thermogrammes des mélanges PVC-PMMA présentant deux températures de transition vitreuse

Le tableau 4. regroupe les valeurs des températures de transitions vitreuses de tous les mélanges étudiés ainsi que celles des polymères purs. La présence d'une seule température de transition vitreuse (T_g) est considérée comme un signe de miscibilité entre les deux polymères [11]. Ainsi, les résultats de DSC confirment ceux obtenus lors de l'étude préliminaire de compatibilité, à savoir que les mélanges PCV-PMMA étudiés sont miscibles pour des taux de PMMA inférieurs à 60% en poids.

Tableau 4. Variation de la température de transition vitreuse en fonction du taux de PMMA.

Taux de PMMA [% en poids]	T_g [°C]	
0	79,50	
10	80,00	
20	87,50	
30	92,50	
40	95,00	
50	96,00	
60	95,50	108,00
70	96,50	109,50
80	98,00	110,00
90	99,00	111,50
100	111	

Le tracé de la variation de la température de transition vitreuse en fonction de la composition (figure 3)

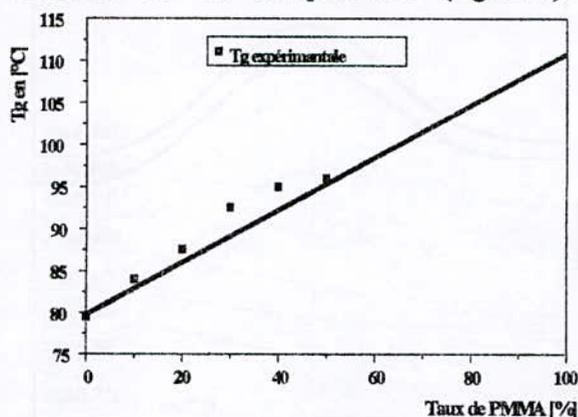


Figure 3 Variation de la température de transition vitreuse en fonction du taux de PMMA. La droite représente la variation de la caractéristique basée sur la relation $T_g = W_1 T_{g1} + W_2 T_{g2}$,

montre une légère déviation par rapport à la droite basée sur la relation simple :

$$T_g = W_1 T_{g1} + W_2 T_{g2} \quad (1)$$

Où : W_1 et W_2 : fractions en poids des deux constituants du mélange.

Cela est en accord avec les résultats de S. Shen & coll. [12] et J. F. Parmer & coll. [13]. Cette déviation positive a été expliquée par la présence d'interactions spécifiques entre les deux polymères, ce qui provoque une densification du mélange et une augmentation de T_g .

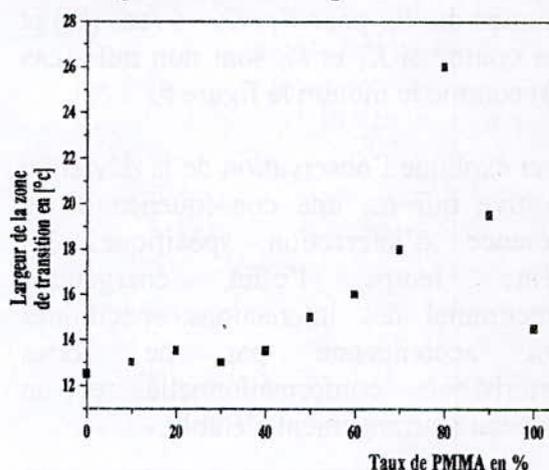


Figure 4 Largeur de la zone de transition vitreuse en fonction du taux de PMMA pour les mélanges PVC-PMMA.

La largeur de la zone de transition (figure 4) paraît constante pour des compositions inférieures à 50% en PMMA et la différence par rapport au maximum de la largeur (80% PMMA) de la zone de transition se situe autour de 15°C environ. Cette largeur de la zone de transition reflète la magnitude des fluctuations en fonction de la composition des mélanges, donnant ainsi une indication qualitative de leur homogénéité relative ou bien de leur miscibilité [12].

D'autre part, la variation de la température de transition vitreuse en fonction de la composition a été analysée en utilisant l'équation du 3^{ème} ordre développée par Brekner & coll. [14] (relation 2).

$$\frac{Tg-Tg}{(Tg-Tg)} = (1+K_1)W_{2c} - (K_1+K_2)W_{2c}^2 + K_2W_{2c}^3 \quad (2)$$

Dans le cas des mélange PVC-PMMA, $K_1= 0,654$ et $K_2=1,332$ d'après les travaux de H. A. Schneider [15]. W_{2c} est la fraction corrigée en poids. Elle est donnée comme suit:

$$W_{2c} = \frac{KW_2}{W_1 + KW_2} \quad (3)$$

et $K = \frac{Tg_1}{Tg_2} \quad (4)$

On obtient une ligne horizontale en traçant l'expression $(Tg-Tg_1)/(Tg_2-Tg_1)$ en fonction de W_{2c} pour $K_1=K_2= 0$ (cas (b)) et une courbe si K_1 et K_2 sont non nuls (cas (a)) comme le montre la figure 5.

Ceci explique l'observation de la déviation positive qui est une conséquence de la présence d'interaction spécifique. En même temps l'effet énergétique directionnel des interactions spécifiques sera accompagné par de fortes perturbations conformationnelles et un nouveau réarrangement s'établit.

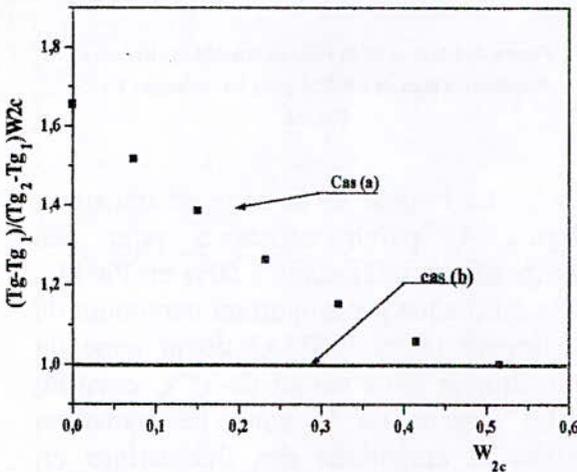


Figure 5 Variation de Tg des mélanges PVC-PMMA selon l'équation du 3^{ème} ordre reformulée

Comme le montre la figure 6, la miscibilité du mélange PVC-PMMA serait due à la présence d'une interaction de type liaison hydrogène. Cette interaction spécifique est du type

Lewis Acide-base considérant le carbonyle du groupement ester comme un donneur d'électrons et l'hydrogène du groupement (CHCl) du PVC comme un accepteur d'électrons [5]. La figure 7 illustre les spectres IRTF des mélanges PVC-PMMA de 1700 à 1760 cm^{-1} .

Un déplacement du maximum d'absorption de la bande carbonyle de l'ordre de 3 à 5 cm^{-1} pour tous les

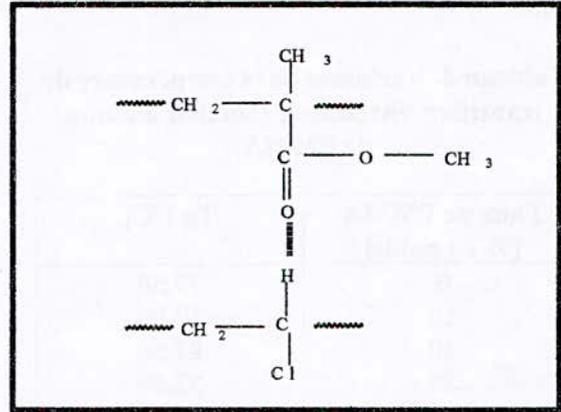


Figure 6. La liaison hydrogène dans le mélange PVC-PMMA

mélanges réalisés vers les nombres d'ondes les plus élevés a été observé ce qui confirme l'existence d'une interaction entre les deux polymères comme décrit dans la littérature [16].

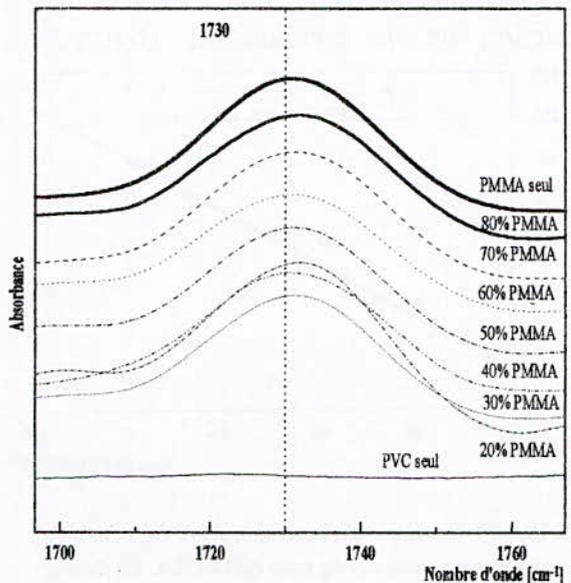


Figure 7. Spectres infrarouges des mélanges PVC-PMMA

La déconvolution de la bande carbonyle obtenue dans le cas des mélanges miscibles contenant moins de 60% en poids de PMMA a permis de mettre en évidence la présence de deux bandes dues aux groupements carbonyles associés et non associés vers 1720-1723 cm⁻¹ et 1733-1737 cm⁻¹, respectivement, (figures (8 -a) et (8 -b))

Le rapport (ϵ_l/ϵ_a) représente le rapport des coefficients d'extinction molaire des carbonyles libres et associés respectivement. Selon Coleman, ce rapport est de l'ordre de (1,7) pour le mélange PVC-PMMA [9].

Tableau 5. Résultats de déconvolution dans la zone de miscibilité

Echantillons	C=O Libres			C=O associés			$F_f^{C=O}$	$F_a^{C=O}$
	Nombre d'onde	Largeur du pic	Absorbance	Nombre d'onde	Largeur du pic	Absorbance	[%]	[%]
PMMA-PVC								
10 - 90	1737	21,44	0,74	1723	18,53	0,75	37	63
20 - 80	1734	23,25	0,86	1720	14,23	0,58	40	60
30 - 70	1733	22,74	0,71	1721	16,33	0,36	53	47
40 - 60	1733	24,80	0,73	1725	29,31	0,33	57	43

Une estimation quantitative de la fraction de C=O associés ($f_a^{C=O}$) et non associés ($f_l^{C=O}$) a été effectuée dans la zone de miscibilité et les résultats sont présentés dans le tableau 5.

Notons que les calculs ont été réalisés en utilisant les expressions donnant la fraction des groupes libres et associés comme suit [17,18]:

$$f_l^{C=O} = \frac{A_l}{A_l + \frac{\epsilon_l}{\epsilon_a} A_a} \quad (5)$$

$$f_a^{C=O} = 1 - f_l^{C=O} \quad (6)$$

dans lesquelles :

$f_l^{C=O}$: fraction des groupes carbonyles libres.

$f_a^{C=O}$: fraction des groupes carbonyles associés.

A_l : Absorbance de la bande des carbonyles libres.

A_a : Absorbance de la bande des carbonyles associés.

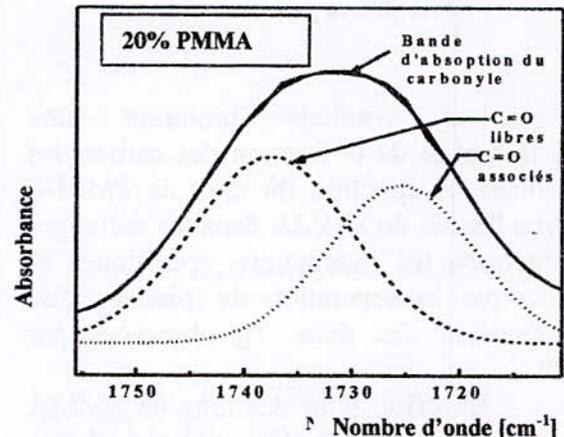
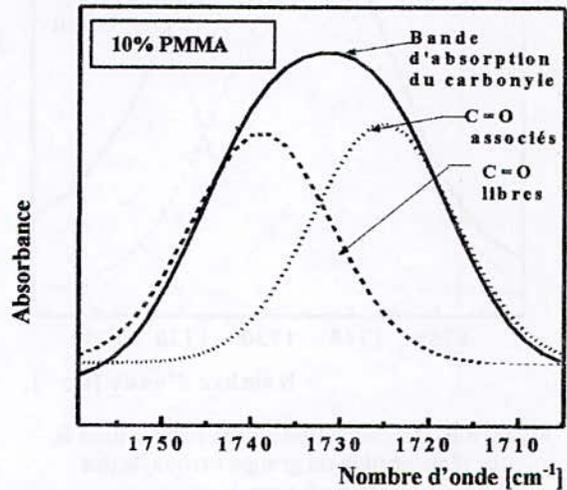


Figure 8-a-. Déconvolution à deux bandes dans la zone d'absorption du groupement carbonyle des formulations à 10 et 20% en poids du PMMA

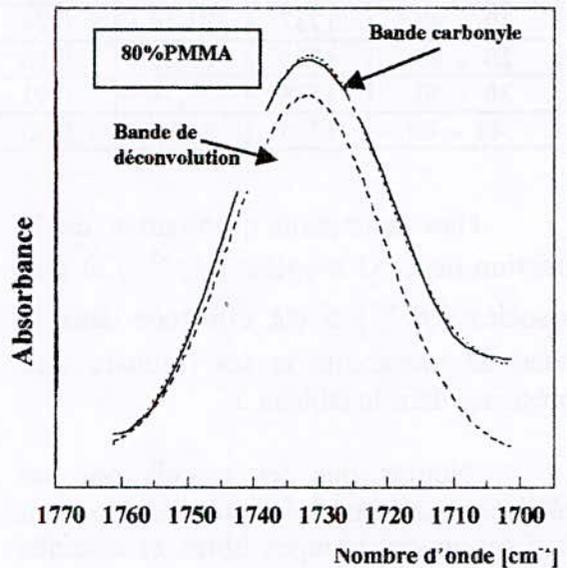
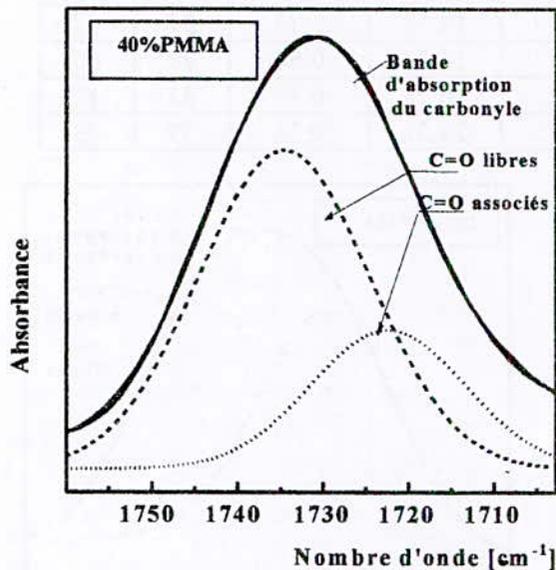
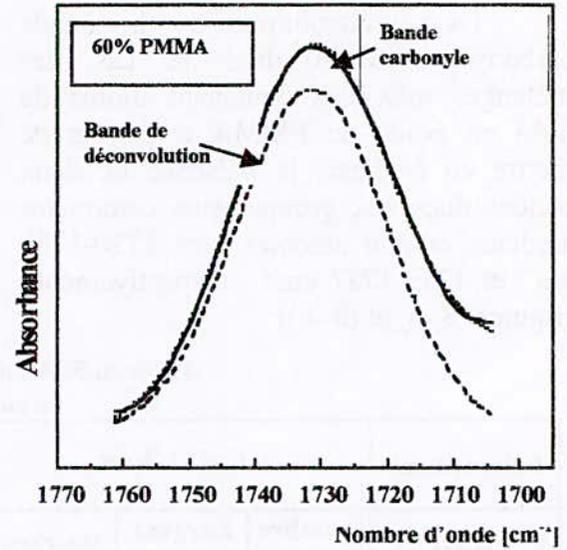
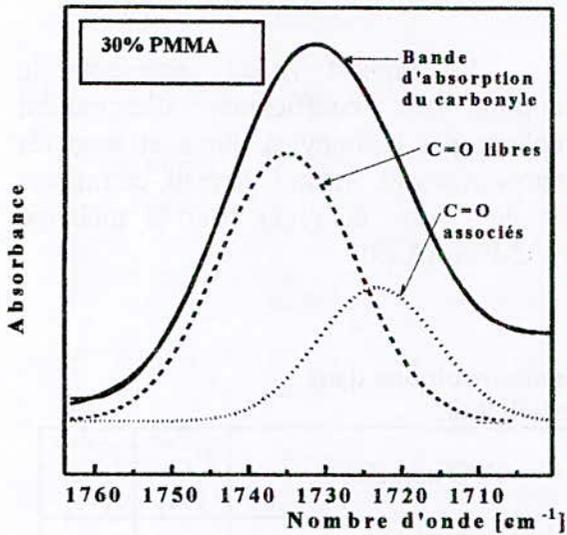


Figure 8-b.-Déconvolution à deux bandes dans la zone d'absorption du groupe carbonyle des formulations à 30 et 40% en poids du PMMA

Figure 9. Deconvolution de la bande carbonyle dans la zone de non miscibilité des mélanges à 60 et 80 % en poids de PMMA.

Les résultats montrent une décroissance de la fraction des carbonyles associés en fonction du taux de PMMA. Donc l'excès du PMMA dans les mélanges défavorise les interactions spécifiques et provoque la séparation de phases, d'où l'apparition des deux Tg observées par DSC.

En effet, pour des taux de PMMA supérieurs à 60%, la déconvolution donne une seule bande correspondant au groupement C=O libre comme le montre la figure 9.

IV. Conclusion :

L'étude par analyse enthalpique différentielle à balayage a permis de montrer que le PVC et le PMMA forment des mélanges miscibles pour des teneurs en PMMA inférieures à 60% en poids. Cette miscibilité est due à une interaction spécifique du type liaison hydrogène mise en évidence par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, entre le groupement carbonyle (C=O) du PMMA et l'hydrogène du groupement (CHCl) du PVC. Cette étude a montré que l'excès du

PMMA défavorise les interactions spécifiques des mélanges en diminuant la fraction des carbonyles associés.

V. Références:

- [1] L. A. Utracki, A. Ajji & M. M. Dumoulin, «Alloys and Blends », CDROM, The Polymeric Materials Encyclopedia, CRC Press Inc, Kiev (1996)
- [2] J. A. Manson & L. H. Sperling, «Polymer Blends and Composites », Plenum : New York, USA (1976)
- [3] D. R. Paul & S. Newman, « Polymer blends », Vol 1, academic press Inc., New york (1978)
- [4] M Reyne, « les plastiques : polymères, transformations et applications », Hermes, Paris (1992)
- [5] J. W. Schurer, A. de Boer, & G. Challa, Polymer, 16, 201-204 (1975)
- [6] E. J. Vorenkamp & G. Challa, Polymer, Vol 29, 86-92 (1988)
- [7] O. Iguerb, *Thèse de Magister*, USTHB (1998)
- [8] R. Bouyahia, *Thèse de Magister*, USTHB (1998)
- [9] M. Coleman, M. Graf & P. C. Painter, « *Specific interactions and Miscibility of polymer blends* », Technomic publishing Co, Lancaster (1991)
- [10] M. M. Coleman, C. J. Serman, D. E. Behagwagar & P. C. Painter, Polymer 31, 1187-1194 (1990)
- [11] M. Fontanille & Y. Gnanou, « *structure moléculaire et morphologie des polymères* », Techniques de l'ingénieur, A 3042, 1-27 (1995)
- [12] S. Shen & J. M. Torkelson, Macromolecules, 25, 721-728 (1992)
- [13] J. F. Parmer, L. C. Dickinson, J. C. W. Chien & R. B. Porter. Macromolecules, 22, 1078-1082 (1989)
- [14] M.-J. Brekner, H. A. Schneider & H. -J. Cantow, Polymer, 29, 78-85, (1988)
- [15] H. A. Schneider, Polymer bulletin, 40, 321-328 (1998)
- [16] D. Dompas & G. Groeninckx, Polymer, Vol 38, 421-429 (1997)
- [17] R. José, E. Meaurio, C. Cesteros & I. Catime, Macromol. Chem. Phys. 197, 641-649 (1996)
- [18] I. Katime, L. Parada, E. Meaurio & L. Cesteros, Recent Res. Devel. In Polymer Science, 1, 92-107 (1997)

ETUDE DE LA RELATION STRUCTURE-PROPRIETES DES MELANGES PVC-PMMA.

II. Caractérisation mécanique.

A. Bedda *, N. Belhanèche-Bensemra **

- (*) : Laboratoire de chimie macromoléculaire, Ecole Militaire Polytechnique, BP17, Bordj-El-Bahri, Alger.
(**) : Département de Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Polytechnique, BP 182, El-Harrach, Alger.

ملخص

هذا العمل يتضمن دراسة علاقة البنية بالخصائص للمزيج (PVC-PMMA) . لهذا مزائج بنسب مختلفة من 0 الى 100 % وحدة كتلية تم تحضيرها . تغيير الخصائص الميكانيكية ، كالامتثال للشد ، الصلابة ، و المقاومة ضد الصدم تم تتبعها بدلالة تغير النسبة في الخليط .
تأثير ممرن لمادة PVC على نفس الخصائص تم اخذها بعين الاعتبار .
النتائج المتحصل عليها تفيد ان خصائص متباينة يمكن الحصول عليها بدلالة تغيير نسبة المادتين في الخليط .
كلمات مفاتيح : خليط ، PVC ، PMMA ، خصائص ميكانيكية ، شد ، صلابة ، صدم ، ممرن .

Résumé

Ce travail porte sur l'étude de la relation structure-propriétés des mélanges PVC-PMMA. Pour cela des mélanges de compositions variables allant de 0 à 100% en poids ont été réalisés. La variation des propriétés mécaniques telles que le comportement à la traction, la dureté et la résistance au choc a été suivie en fonction de la composition des mélanges. L'influence d'un plastifiant du PVC sur ces mêmes propriétés a été considérée.

Les résultats obtenus montrent que toute une gamme de propriétés peut être générée en fonction de la composition des mélanges.

Mots clés : Mélanges, PVC, PMMA, Propriétés mécaniques, Traction, Dureté, Choc, Plastifiant.

Abstract

The aim of this work is to study the structure-properties relationship of PVC-PMMA blends. For that blends of variable composition from 0 to 100 Wt % were realized.

The variation of mechanical properties such as tensile behaviour, hardness and impact has been investigated for all blends compositions. The effect of a plasticizer on the same properties has been considered.

The obtained results shows that a range of properties can be generated according to blends compositions.

Key words: Blends, PVC, PMMA, Méchanical properties, , Tensile, Hardness, Impact, Plasticizer.

I. Introduction:

Ce travail concerne la relation structure-propriétés des mélanges PVC-PMMA. La première partie a traité la caractérisation physico-chimique des mélanges de différentes compositions par analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC) et par infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Les résultats obtenus ont montré que les deux polymères sont miscibles jusqu'à un taux de 60% en poids de PMMA. Cette miscibilité est due à la présence d'une interaction spécifique de type liaison hydrogène entre le groupement carbonyle (C=O) du PMMA et l'hydrogène du groupement (CHCl) du PVC.

Cette interaction semble avoir un effet important dans le cas des mélanges rigides [1,2]. E. J. Vorenkamp & Coll. [3] ont mis en évidence l'amélioration des propriétés en traction dans le cas des mélanges PVC-PMMA. Il l'ont expliquée par le tassement des chaînes des deux polymères suite aux fortes interactions présentes. Ces dernières influent sur l'adhésion et l'interdiffusion entre les deux polymères.

Ce présent article qui constitue la deuxième partie du travail concerne la caractérisation mécanique des mélanges PVC-PMMA. La variation des propriétés mécaniques telles que le comportement en traction, la dureté et la résistance au choc a été suivie en fonction de la composition des mélanges. L'influence d'un plastifiant du PVC sur ces mêmes propriétés a été considérée.

II. Méthodologie expérimentale:

Le tableau 1. regroupe les produits utilisés pour la réalisation des mélanges étudiés.

Les mélanges ont été préparés par malaxage mécanique dans un mélangeur à deux cylindres rotatifs chauffés à la température de 185°C. Le tableau 2 illustre les formulations réalisées pour la caractérisation mécanique.

Pour l'étude de l'influence du plastifiant, les mêmes formulations ont été également réalisées avec incorporation du Phtalate de di (éthyle-2 hexyle) à un taux de 30% en poids rapporté au PVC.

Tableau 1. Produits chimiques utilisés

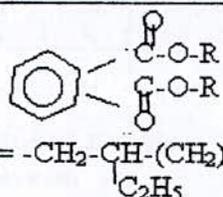
Produit	Formule chimique	Aspect	Nom commercial	Producteur
PVC	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-)_n$	Poudre blanche	4000M	ENIP Skikda (Algérie)
PMMA	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{COOCH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-)_n$	Granulés transparents	Vedril 09	BASF (Allemagne)
Phosphite dibasique de plomb (stabilisant thermique)	$\text{HOPO}_2\text{Pb}_2\text{PbO}$	Poudre blanche	Stabiol Pb 430	HENKEL (Allemagne)
Acide stéarique (lubrifiant)	$\text{CH}_3(-\text{CH}_2-)_{16}\text{COOH}$	Paillettes blanches	Loxiol G20	HENKEL (Allemagne)
Phtalate de di (éthyle-2 hexyle) (Plastifiant)	 $\text{R} = -\text{CH}_2-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	Liquide incolore	Palatinol AH-L	BASF (Allemagne)

Tableau 2. Formulations réalisées sans plastifiant.

Produits	Composition (% en Poids)
PVC	De 0% à 100%
PMMA	De 100% à 0%
Stabilisant thermique	4% en poids de PVC
Lubrifiant	1% en poids de PVC

Le procédé de mise en œuvre est illustré dans l'organigramme présenté dans la figure 1.

* Les propriétés en traction ont été effectuées sur une machine de type ADAMEL LHOMARGY (DY22) selon la norme ISO 037[4] à une vitesse de 20 mm/mn à la température ambiante. Des éprouvettes normalisées ont été découpées à partir des plaques de 2 mm d'épaisseur.

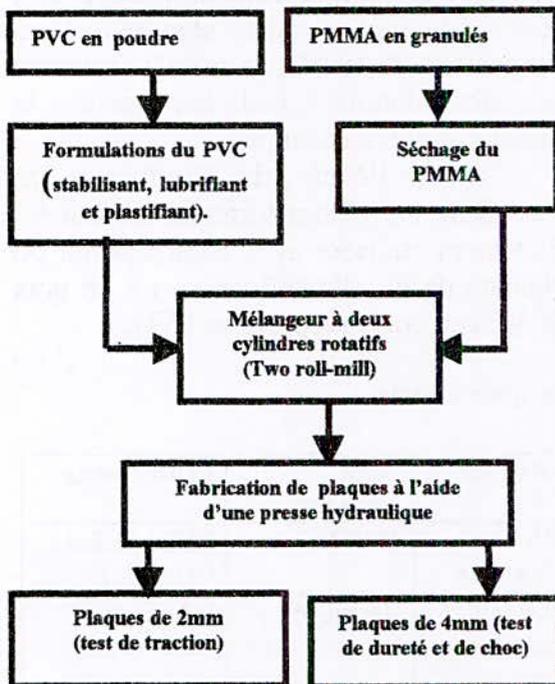


Figure 1. organigramme de réalisation des mélanges par malaxage mécanique

* L'essai de choc Charpy a été effectué sur un mouton pendule de type WOLPERT selon la norme NF T51-035[5]. Les éprouvettes rectangulaires ont été découpées sur des plaques de 4 mm d'épaisseur.

* L'essai de dureté a été effectué selon la norme française NFT51-109[6].

III. Résultats et interprétation:

Les figures 2 et 3 permettent de remarquer que la présence du plastifiant modifie le comportement en traction des mélanges PVC-PMMA.

En effet, la rupture est d'autant plus précoce que le mélange est riche en PMMA. Les propriétés à la rupture sont d'une grande importance car elles permettent de sélectionner les domaines d'applications des matériaux.

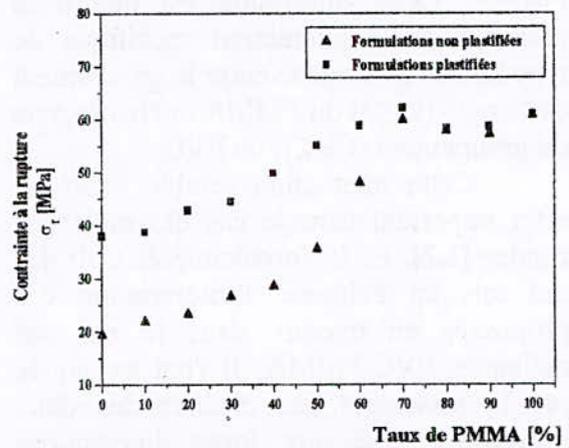


Figure 2. Variation de la contrainte à la rupture des mélanges PVC-PMMA en fonction du taux de PMMA

La figure 2 montre que la contrainte à la rupture présente un maximum à la composition de 70% en poids de PMMA.

C'est à partir de cette teneur que les courbes plastifiées et rigides subissent une légère chute et tendent à se confondre.

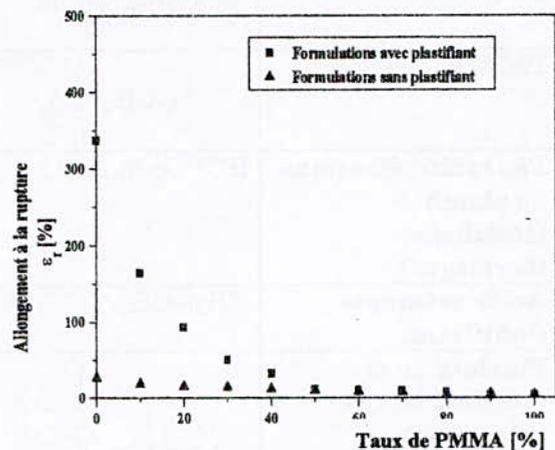


Figure 3. Variation de l'allongement à la rupture des mélanges PVC-PMMA en fonction du taux de PMMA

Comme illustré dans la figure 4, la variation de la contrainte à la limite élastique présente un maximum à une teneur de 60% en poids de PMMA. Cet effet de synergie est directement lié à l'interaction spécifique du type liaison hydrogène dont l'effet semble plus important dans le cas des mélanges rigides. E. J. Vorenkamp & coll. [3,7] ont également mis en évidence l'amélioration de la contrainte en traction dans le cas des mélanges PVC-PMMA. Ils l'ont expliquée par le tassement des chaînes des deux polymères suite aux fortes interactions présentes. Ces dernières influent sur l'adhésion et l'interdiffusion entre les deux polymères.

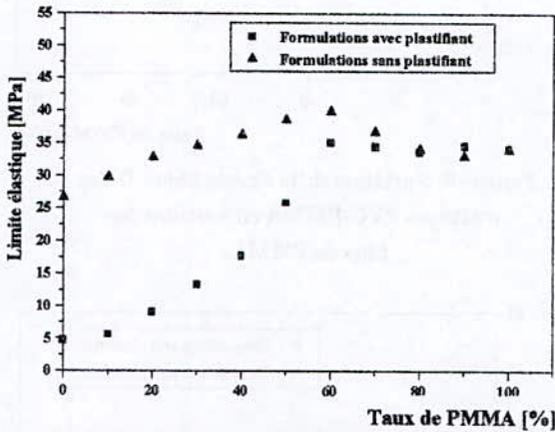


Figure 4. Variation de la limite élastique des mélanges PVC-PMMA en fonction du taux de PMMA

En ce qui concerne l'allongement à la limite élastique (figure 5), ce sont les mélanges souples qui présentent les valeurs les plus élevées avec un effet de synergie

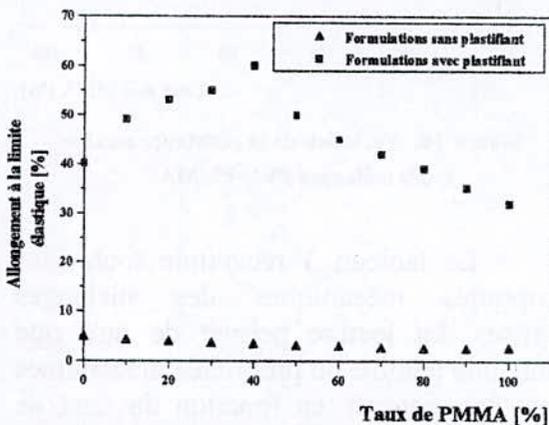


Figure 5. Variation de l'allongement à la limite élastique en fonction du taux de PMMA

pour les teneurs en PMMA inférieures à 50% en poids. Quant aux mélanges rigides, la présence du PMMA a pour effet de diminuer l'allongement à la limite élastique de façon très modérée ce qui traduit la force des interactions spécifiques entre les chaînes des deux polymères.

Une autre caractéristique qui est une conséquence directe du comportement des mélanges dans le domaine élastique est la variation du module de Young ou le module d'élasticité. Cette propriété permet la distinction entre les matériaux présentant une grande souplesse et ceux présentant une rigidité appréciable.

Pour les compositions souples, on remarque qu'après une croissance du module de Young en fonction du taux de PMMA (figure 6), celui-ci se stabilise et demeure pratiquement constant dans la zone de non-miscibilité où sa valeur s'approche de celle du PMMA seul.

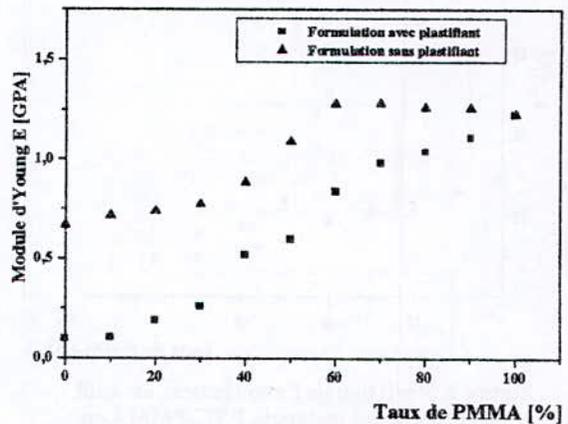


Figure 6. Variation du module d'élasticité des mélanges PVC-PMMA en fonction du taux de PMMA.

Les figures 7 et 8 illustrent l'évolution des caractéristiques au seuil d'écoulement en fonction de la composition des deux types de mélanges considérés.

La comparaison de ces figures avec les figures 4 et 5 correspondant à la limite élastique indique une similitude de comportement.

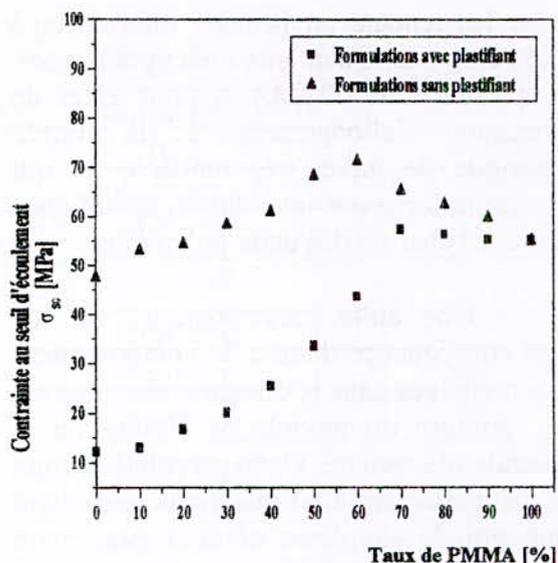


Figure 7. Variation de la contrainte au seuil d'écoulement des mélanges PVC-PMMA en fonction du taux de PMMA

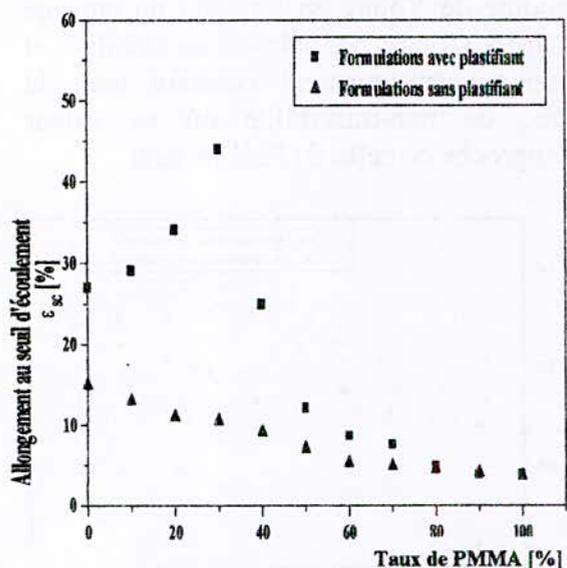


Figure 8. Variation de l'allongement au seuil d'écoulement des mélanges PVC-PMMA en fonction du taux de PMMA

La dureté des mélanges est influencée par la rigidité du PMMA. Cependant, l'incorporation du plastifiant la diminue fortement à cause de l'augmentation de la flexibilité des chaînes macromoléculaires surtout dans le domaine de miscibilité des deux constituants du mélange (figure 9). Ainsi la présence du plastifiant diminue la résistance à la pénétration.

Le plastifiant augmente considérablement la résistance au choc des mélanges (figure 10). D'une façon globale, cette dernière diminue en fonction du taux de PMMA et cela pour les deux types de mélanges considérés.

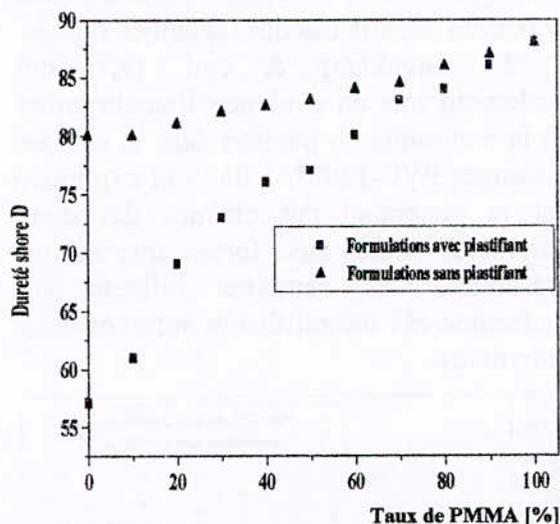


Figure 9. Variation de la dureté Shore D des mélanges PVC-PMMA en fonction du taux de PMMA.

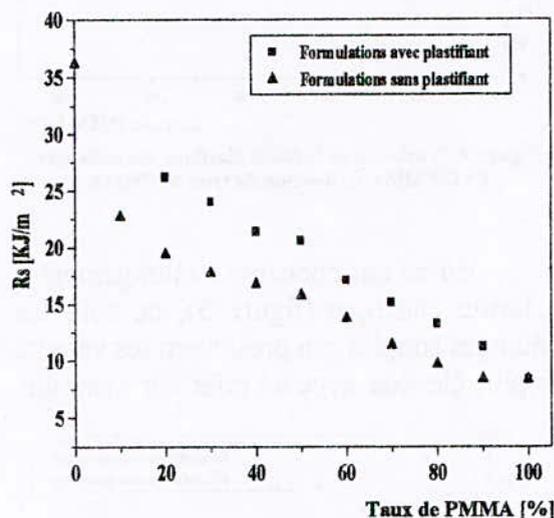


Figure 10. Variation de la résistance au choc des mélanges PVC-PMMA.

Le tableau 3 récapitule toutes les propriétés mécaniques des mélanges réalisés. La lecture permet de dire que toute une gamme de propriétés mécaniques peut être générée en fonction du taux de PMMA.

**Tableau 3. Evolution des propriétés mécaniques
des mélanges PVC-PMMA étudiés**

Teneur en PMMA [% en poids]	Mélanges rigides	Mélanges souples
	0 - 100	0 - 100
- Module d'élasticité	synergie	Augmentation
- Contrainte à la limite élastique	Synergie	Synergie
- Allongement à la limite élastique	Chute légère	Synergie
- Contrainte au seuil d'écoulement	Synergie	Synergie
- Allongement au seuil d'écoulement	Diminution	Synergie
- Contrainte à la rupture	Synergie	Synergie
- Allongement à la rupture	Diminution	Diminution
- Dureté	Augmentation	Augmentation
- Résistance au choc	Diminution	Diminution

IV. Conclusion :

Les résultats obtenus montrent un phénomène de synergie du à la présence de l'interaction de type liaison hydrogène. Il a été trouvé que toutes les propriétés mécaniques considérées dépendent non seulement de la teneur en PMMA ou de la présence de plastifiant mais, également et de façon appréciable, du domaine de miscibilité des deux polymères.

Les résultats confirment que malgré la rigidité que présente le PMMA, toute une gamme de propriétés mécaniques peut être générée en fonction de la composition.

V. Références:

- [1] J. W. Schurer, A. de Boer, & G. Challa, Polymer, 16, 201-204 (1975)
- [2] E. J. Vorenkamp, H. Jager & G. Challa, Polymer, Vol 26, 1725-1732 (1985)
- [3] E. J. Vorenkamp & G. Challa, Polymer, Vol 29, 86-92 (1988)
- [4] Norme ISO 37 : «Détermination des caractéristiques en traction» (1994)
- [5] Norme française NF T51-035, «Détermination de la résistance au choc. Méthode Charpy» (1976)
- [6] Norme française NFT 51-109 «Détermination de la dureté shore A ou D» (1981)
- [7] E. J. Vorenkamp, J. G. Meyer, J. Hoekstra & G. Challa, Polymer communication, Vol 30, 116-120 (1989)

Remerciements:

Ce travail s'est effectué avec la collaboration des laboratoires de :

- Chimie macromoléculaire, matériaux et Pyrotechnique de l'EMP de Bordj-El-Bahri.
- L'Institut Algérien du Pétrole de Boumerdès.
- L'ERMA Aéro de Dar-El-Beida.
- Groupement des Ecoles de Tementefoust.
- L'ENIDIM de Boumerdès.
- La société CABEL de Guè - de Constantine.

Les auteurs tiennent à en remercier le personnel et la direction pour toute l'aide apportée.

ÉTUDE DE LA VALORISATION DU POLYÉTHYLÈNE BASSE DENSITÉ RÉGÉNÉRÉ PAR RECYCLAGE MÉCANIQUE

N.BELHANECHÉ-BENSEMRA, M.A.CHABOU

Département de Génie de l'Environnement
Ecole Nationale Polytechnique
Avenue Hassen Badi, B.P. 182, El Harrach
Alger (Algérie)

ملخص

تمثل هذه الدراسة في المساهمة لتقويم مادة ال PEBD المسترجعة متتجة من طرف وحدة TP1/R بالروية. لذلك قمنا بتمييز مادة ال PEBD للمسترجعة على حالتها الخام. هذا التمييز يتمثل في تحاليل لدراسة الخصائص الفيزيائية، الخصائص الميكانيكية، البنية الكيميائية و كذلك إستجابتها للترمين الإصطناعي تحت درجة الحرارة 100 °م، و لمدة 14 يوما. تأثير نسبة مادة ال PEBD غير المسترجعة على هذه الخصائص الفيزيائية و الميكانيكية قد درس في حالة الأمزجة مادة ال PEBD المسترجعة - مادة ال PEBD غير المسترجعة.

المفاتيح: النفايات، مواد بلاستيكية، PEBD، الإسترجاع، المزج.

Abstract

This study is a contribution to the valorization of the recycled low density polyethylene (LDPE) produced by the unit TP1/R of Rouiba.

In first we have done the characterization of five recycled LDPE in the rough produced from wastes coming from different sources. The physical properties (density, melt flow index), the chemical structure (UV-Visible and Fourier transform infra-red spectroscopy), the mechanical properties (tensile, strength and hardness) and the behavior of the materials exposed to thermo-oxidation at 100°C for 14 days have been carried out.

The effect of the ratio of virgin LDPE on these physical and mechanical properties was studied in the case of the blends of recycled LDPE - virgin LDPE.

Key words : Wastes, Plastics materials, LDPE, Recycling, Blends.

Résumé

Cette étude est une contribution à la valorisation du polyéthylène basse densité (PEBD) régénéré produit par l'unité TP1/R de Rouiba.

Pour cela, il a été procédé, tout d'abord, à la caractérisation de cinq PEBD régénérés bruts produits à partir de déchets de différentes provenances. Les essais de caractérisation ont porté sur les propriétés physiques (masse volumique, indice de fluidité), la structure chimique (spectroscopies UV-Visible et infrarouge à transformée de Fourier) et les propriétés mécaniques (test de traction, résistance au choc et dureté) ainsi que sur le comportement en vieillissement thermo-oxydant à 100°C pendant 14 jours.

L'influence du taux de PEBD vierge (non régénéré) sur ces mêmes propriétés physiques et mécaniques a été ensuite considérée dans le cas des mélanges PEBD régénéré - PEBD non régénéré.

Mots clés : Déchets, Matières plastiques, PEBD, Régénération, Mélanges.

I. INTRODUCTION

Si des matériaux tels que l'acier, l'aluminium ou le papier bénéficient depuis longtemps de filières de recyclage en place, il n'en est pas de même pour les plastiques pour lesquels la question du devenir des déchets a été posée beaucoup plus tard [1].

Les plastiques en fin de vie ont donc une très mauvaise image de marque du point de vue de l'environnement, d'autant plus qu'ils sont très voyants : ce qui fait la qualité de ces matériaux lors de leur utilisation pose problème lors de leur rejet. Les plastiques légers, flottent dans l'eau, sont rejetés sur les berges et les plages; ils résistent à l'humidité, aux agents chimiques, à la biodégradation. Ils sont brillants et de couleurs vives et claires.

Cette pollution est surtout visuelle; les plastiques ont, en effet, dans la plupart des cas un comportement neutre en décharge [1,2].

Mais le fait que la durée de vie des produits en utilisation soit plus courte que la durée de vie effective des matériaux pose problème.

Ainsi, il est important de traiter les déchets issus des matières plastiques pour plusieurs raisons dont on citera :

- La réduction de la consommation des matières premières : le coût de la matière première constitue 80 % du coût du produit fini, donc on a ici un avantage économique (la matière première étant importée dans le cas de l'Algérie).
- Les plastiques sont des dérivés du pétrole ou du gaz naturel, donc ils sont riches en énergie d'où l'intérêt de la valorisation énergétique des déchets.
- La réduction des déchets et de la pollution, d'où l'avantage écologique et environnemental.

Cette prise de conscience, la pression des pouvoirs publics, le nombre limité des décharges et les coûts croissants de celles-ci (coût du transport, de la gestion, de la sécurité) ont, depuis quelques années, incité les transformateurs de matières plastiques à recycler leur déchets de fabrication. Et si quelques problèmes techniques se posent encore dans certains cas, on s'est rendu compte que le recyclage interne peut être source

de profits et la pratique s'en est répandue rapidement [1-3]. Il n'en est pas de même pour les déchets de post-consommation.

La plupart des produits aujourd'hui (automobile, électroménager, emballages,...) sont constitués de nombreuses matières différentes, totalement incompatibles les unes avec les autres : métaux, plastiques, textiles,...

Jusqu'il y a peu, ces ensembles allaient systématiquement en décharge. Aujourd'hui, on envisage de les récupérer, de démanteler et de valoriser séparément les matériaux ainsi isolés [1,3].

La revalorisation des déchets de plastiques passe (ou passera) par des solutions variées, en fonction de la valeur du matériau, de l'homogénéité et de la constance de la composition du déchet et du coût de la filière collecte/tri/recyclage (dépendant essentiellement de la dissémination des gisements et du devenir des produits recyclés).

Plusieurs procédés de valorisation ont été déjà envisagés [1-4] :

- Le recyclage mécanique ou valorisation matière.
- Le recyclage thermique ou valorisation énergétique.
- Le recyclage chimique ou valorisation en matières premières pour la chimie.

Dans le cas de l'Algérie, le devenir des déchets des matières plastiques se pose également. En plus de la pollution visuelle de l'environnement qu'ils provoquent, laisser de tels matériaux encombrer les décharges constitue un énorme gaspillage car les matières premières sont importées.

Le présent travail est une contribution à la valorisation du produit régénéré polyéthylène basse densité (PEBD), fabriqué par l'unité TP1/R de l'entreprise nationale des plastiques et caoutchoucs (ENPC) de Rouiba (Wilaya d'Alger).

Le mode de recyclage utilisé dans cette unité est le recyclage mécanique ou valorisation matière. Les déchets régénérés sont de différentes provenances :

- Chutes et carottes de production.
- Déchets de films agricoles.
- Déchets de pochettes de lait.

Ces déchets peuvent être propres ou sales comme ils peuvent avoir atteint un certain niveau de dégradation lié à leur utilisation.

C'est pour cela que la première partie de cette étude a d'abord porté sur la caractérisation de cinq PEBD régénérés obtenus à partir de différents lots de déchets. Ainsi, les essais de caractérisation ont porté sur :

- Les propriétés physiques (masse volumique et indice de fluidité).
- La structure chimique (spectroscopies infrarouge à transformée de Fourier et UV-Visible).
- Les propriétés mécaniques (comportement en traction, résistance au choc et dureté).
- Le comportement en vieillissement thermo-oxydant.

Comme ces PEBD régénérés sont destinés à être mélangés à du PEBD non régénéré pour servir à la fabrication de différents articles tels que les caisses de limonade, bassines, corbeilles à papier, ... la deuxième partie de cette étude a porté sur l'influence de la composition des mélanges régénéré - non régénéré sur ces mêmes propriétés physiques et mécaniques.

II. DESCRIPTION DE L'UNITÉ DE RECYCLAGE TP1/R DE ROUIBA

L'unité de régénération de Rouiba est une des unités industrielles de l'entreprise nationale des plastiques et caoutchoucs (ENPC) située dans la zone industrielle de la ville de Rouiba. Elle a été mise en service en 1990.

Elle s'étend sur une superficie de 10000 m² et emploie environ 120 employés.

Cette unité s'occupe, en plus de la régénération, de la fabrication de casiers à bouteilles, de caisses de manutention ainsi que de la fabrication de films agricoles (pour serres et ensilage).

Le mode de recyclage utilisé dans cette unité est le recyclage mécanique (valorisation matière) et ce recyclage est fait seulement pour le PEBD car l'appareillage utilisé n'est compatible qu'avec ce matériau.

Les déchets régénérés sont de différentes provenances :

- Chutes et carottes de production.
- Déchets de films agricoles (entrant dans 90% de la production).

- Déchets de pochettes de lait.

La collecte et le tri de ces déchets se font par des particuliers qui les revendent à cette unité. Un second tri est effectué au niveau de l'unité afin de séparer le film agricole des pochettes de lait. Le lavage se fait directement dans la chaîne de recyclage.

La production actuelle de régénérés est de 02 tonnes/jour. Les produits régénérés obtenus trouvent de grands débouchés sur le marché national de sorte que la demande est supérieure à l'offre. Ils sont mélangés à du PEBD non régénéré (vierge) jusqu'à un taux de 50% et servent à la fabrication de différents articles [5].

III. PRÉSENTATION DES MATÉRIAUX UTILISÉS ET DES ÉCHANTILLONS ANALYSÉS

Durant cette étude nous avons utilisé du PEBD régénéré et non régénéré (vierge). Le PEBD non régénéré est un polyéthylène basse densité radicalaire de type B24/2 produit au niveau du complexe CP1/K de l'entreprise nationale des industries pétrochimiques (ENIP) de Skikda. Ils se présentent sous forme de granulés opaques.

Les PEBD régénérés sont présentés et désignés sur le tableau 1.

Le PEBD brut, les 5 régénérés R_i ainsi que leurs mélanges respectifs de compositions variables ont été analysés. Le tableau 2 présente les échantillons analysés lors de cette étude.

IV. MÉTHODES DE PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS, MÉTHODES D'ANALYSE ET APPAREILLAGES UTILISÉS

IV.1. caractérisation physico-chimique

IV.1.1. Mesure de la masse volumique

La masse volumique a été mesurée selon la norme AFNOR NF T 561 (décembre 1990) [6] à partir d'éprouvettes en forme de disques de 5 cm de diamètre et de 0,5 cm d'épaisseur obtenus par compression à pression et températures constantes à l'aide d'une presse à plateaux chauffants de marque DARRAGON.

Tableau 1. Désignation et provenance des déchets utilisés.

Désignation des régénérés	Provenance des déchets utilisés pour la régénération	Etat des déchets	Aspect final des déchets
R ₁	Chutes et carottes de production de films	Propres	Granulés blancs
R ₂	Chutes et carottes de production de films agricoles neutres et stabilisés	Propres	Granulés verts
R ₃	Déchets de films agricoles neutres	Sales	Granulés marrons
R ₄	Déchets de films agricoles neutres et	Sales	Granulés noirs
R ₅	Déchets divers : films agricoles, pochettes de lait, tubes de canalisation,.....	Sales	Granulés mélangés

Tableau 2. Echantillons analysés.

Produit	% en poids				
Régénéré R _i (i= 1 à 5)	100	75	50	25	0
PEBD non régénéré	0	25	50	75	100

On mesure la masse volumique des échantillons en utilisant une balance graduée de marque LHOMARGY et en pesant successivement la masse dans l'air et dans l'eau.

La masse volumique est calculée à l'aide de la relation suivante :

$$\rho_{\tau} = \frac{M_E \times \rho_L}{M_E + (M_F - M_P)} \quad (1)$$

Dans laquelle :

ρ_{τ} : masse volumique de l'échantillon (g/cm³).

ρ_L : masse volumique du liquide d'immersion (l'eau dans notre cas) (g/cm³).

M_E : masse de l'échantillon dans l'air (g).

M_P : masse du porte échantillon dans le liquide d'immersion (g).

M_F : masse de l'ensemble porte-échantillon et échantillon dans le liquide d'immersion à l'issue du temps de séjour (g).

IV.1. 2. Mesure de l'indice de fluidité

L'indice de fluidité (I.F) a été mesuré à l'aide d'un plastomètre à extrusion de marque BETEX selon la norme AFNOR NF T 51-016 (mars 1993) [7].

L'essai consiste à extruder dans le plastomètre à extrusion une quantité de polymère à analyser. L'indice de fluidité est égal à la masse du produit

qui s'écoule pendant 10 minutes à la température de 190°C sous l'action d'une pression de 2,164 kgf.

IV.1.3. Spectroscopie UV-Visible

Des films de fine épaisseur ont été obtenus par dissolution à chaud (120 °C) du PEBD dans le p-xylène, étalement des solutions sur des verres de montre et évaporation du solvant pendant 24 heures à 100 °C en étuve . Les spectres de films ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de marque CECIL type CE 9050.

IV.1.4. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été réalisée sur les films qui ont été obtenus comme décrit en V.1.3. A titre de comparaison nous avons préparé des échantillons sous forme de poudres obtenues par dissolution dans le p-xylène , précipitation au méthanol , filtration et séchage en étuve pendant 24 heures à 100° C. L'analyse a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre de marque

PHILIPS type PU 9800 piloté par un PC IBM P3202.

IV.2. caractérisation mécanique

IV.2.1. Essai de traction

Les éprouvettes haltères de dimensions normalisées utilisées pour cet essai ont été obtenues à l'aide d'une presse à injection de marque NEGRI BOSSI selon les conditions opératoires suivantes : - Température : 160°C., - Pression : 45 p.s.i.

L'essai de traction a été réalisé à l'aide d'une machine de traction de marque LHOMARGY selon la norme AFNOR NF T 51-034 (1993) [8].

On utilise pour cet essai un dynamomètre muni de mâchoires exerçant un effort de traction croissant. L'une des mâchoires étant fixe, l'autre se déplaçant à une vitesse constante (200 mm/min). On mesure simultanément l'allongement et la contrainte sur une même éprouvette jusqu'à la rupture. La contrainte et l'allongement à la rupture ont été calculés à l'aide des relations suivantes :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (2)$$

Où : σ : contrainte à la rupture (Mpa).

F : force de traction à la rupture (N/m²).

S₀ : section transversale initiale de l'éprouvette (mm²).

Et :

$$\xi = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \quad (3)$$

Où : ξ : allongement à la rupture (%)

$\Delta L = L - L_0$ avec :

L : longueur finale de la partie calibrée de l'éprouvette.

L₀ : longueur initiale de la partie calibrée de l'éprouvette.

IV.2.2. Essai de choc

Les éprouvettes en forme de barreaux de dimensions normalisées utilisées pour cet essai ont été obtenues de la même manière que les éprouvettes utilisées pour l'essai de traction.

L'essai de choc a été réalisé à l'aide d'un mouton-pendule (ayant une énergie maximale de 4 joules) de marque WOLF selon la norme AFNOR NF T 51-035 (1976) [9].

Le choc résulte de l'application d'une sollicitation mécanique à grande vitesse et à énergie élevée, engendrant la rupture d'une éprouvette en une fraction de seconde.

Il existe différentes méthodes de mesurer la résistance au choc des polymères et dans notre étude nous avons utilisé la méthode dite « essai Charpy » avec et sans entaille.

IV.2.3. Mesure de la dureté

La dureté a été mesurée sur des éprouvettes du même type que celles utilisées pour la mesure de la masse volumique (voir IV.1.1.) à l'aide d'un duromètre de type SHORE D de marque BAREISS selon la norme AFNOR NF T 51-109 (1981) [10].

Cet essai consiste à appliquer, par l'intermédiaire d'un ressort étalonné, un effort tendant à enfoncer un pénétrateur de forme définie dans le matériau. La lecture se fait directement sur le cadran du duromètre après cinq secondes de l'application du poids.

La valeur finale de la dureté est la moyenne de cinq lectures faites en cinq points différents sur la même éprouvette.

IV.3. Essai de vieillissement thermo-oxydant et caractérisation des échantillons vieillis

Nous avons exposé des éprouvettes de traction à un vieillissement thermo-oxydant, à la température de 100 °C dans une étuve avec circulation naturelle d'air chaud de marque PROLABO, pendant une durée de 14 jours. L'air entre dans l'étuve de telle façon qu'il passe sur la surface des éprouvettes (ces éprouvettes étant suspendues) et qu'il sorte de l'étuve au voisinage de son sommet.

Des prélèvements réguliers ont été effectués.

Les éprouvettes prélevées sont refroidies à l'air libre pendant une durée de 16 heures minimum avant d'être caractérisées selon les essais de traction et de dureté.

Cet essai de vieillissement a été réalisé selon la norme CEI 811-1-2 [11].

V. RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

V.1. Caractérisation des régénérés bruts

Les régénérés bruts ont subi une caractérisation physico-chimique (masse volumique, indice de fluidité, analyses spectroscopiques par IR et UV-Visible) ainsi qu'une caractérisation mécanique (essai de traction, essai de choc, test de dureté). Un essai de vieillissement thermo-oxydant a été réalisé et les éprouvettes vieilles ont été caractérisées selon les essais de traction et de dureté.

Les résultats obtenus pour les régénérés bruts avant vieillissement sont portés sur le tableau 3.

La figure 2 illustre la variation de la contrainte en fonction de l'allongement (courbe de traction) pour les 5 régénérés ainsi que pour le PEBD non régénéré.

Les caractéristiques du PEBD non régénéré mentionnées sur le tableau 3 sont conformes à la littérature [12]. Les masses volumiques des régénérés sont du même ordre de grandeur que celle du PEBD non régénéré.

Les indices de fluidité des échantillons R₁, R₂ et R₅ sont analogues à celui du PEBD non régénéré. Par contre les régénérés R₃ et R₄ présentent des indices de fluidité supérieurs. Cette différence est due à de plus faibles viscosités à l'état fondu de ces régénérés ainsi qu'à des masses molaires plus petites. Ces résultats sont directement liés au fait que ces régénérés proviennent de déchets de films agricoles ayant subi des agressions extérieures et qui ont donc atteint un certain niveau de dégradation.

Les allures générales des courbes contrainte-allongement obtenues avec les échantillons régénérés sont similaires à la courbe contrainte-allongement du PEBD non régénéré (figure 1). Toutes les contraintes à la rupture sont du même ordre de grandeur que celle du PEBD non régénéré. Par contre, les allongements à la rupture obtenus dans le cas de tous les régénérés sont inférieurs à celui du PEBD vierge. De plus, les régénérés provenant de déchets propres (R₁ et R₂) ont des allongements à la rupture relativement meilleurs par rapport à ceux des régénérés provenant de déchets sales (R₃, R₄ et R₅).

Les propriétés mécaniques à la rupture sont souvent très utilisées pour juger de l'état de détérioration d'un matériau, plus particulièrement l'allongement à la rupture qui est très sensible même à des changements infimes [13]. Ainsi, les résultats obtenus montrent que l'allongement à la rupture est sensible à la fois au niveau de dégradation atteint par les déchets initiaux ainsi qu'à leur état de saleté initial. Or, tous les déchets, quels que soient leur provenance et leur état subissent un lavage d'une même durée (20 min) lors du processus de régénération pratiqué à Rouiba.

En ce qui concerne la dureté (tableau 3), les régénérés provenant de déchets sales (R₃, R₄ et R₅) présentent des valeurs supérieures à celles des régénérés provenant de déchets propres (R₁ et R₂).

Lors de l'essai de résistance au choc, toutes les éprouvettes testées (PEBD vierge et les 5 régénérés) ne se sont pas cassées même en appliquant la charge la plus grande. Ce résultat indique que le processus de régénération n'affecte pas les caractéristiques au choc et que la flexibilité des chaînes macromoléculaires n'est pas altérée. Les régénérés ainsi que le PEBD vierge ont été analysés par spectroscopies UV-Visible et IRTF. L'analyse des spectres de la figure 2 a permis de mettre en évidence la présence de bandes d'absorption entre 200 et 280 nm dues à la présence de groupes carbonyles (cétones α,β insaturés) [14, 15].

Les taux d'oxydation ont été déterminés à partir des spectres infra-rouges des échantillons de PEBD purifiés. Les résultats obtenus sont portés sur le tableau 4.

Cette valeur a été calculée à partir de la relation suivante [16, 17] :

$$R_{ox} = \frac{\text{Log } T_{C=O}}{\text{Log } T_{CH_2}} \quad (4)$$

Avec :

T_{C=O} : transmittance des groupements carbonyles à 1720 cm⁻¹.

T_{CH₂} : transmittance des groupements méthylènes à 720 cm⁻¹.

Ces résultats confirment que ce sont les régénérés R₃, R₄ et R₅ qui proviennent de déchets ayant subi une dégradation liée à leur utilisation

(films agricoles notamment) qui présentent des taux d'oxydation non nuls.

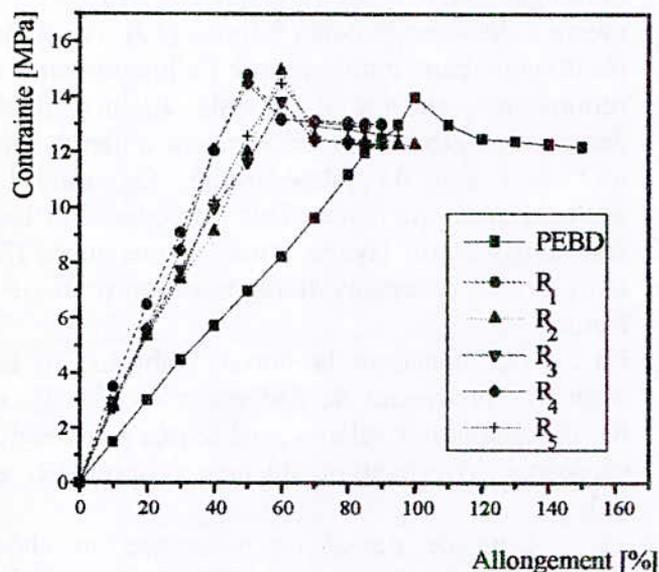


Figure 1. Variation de la contrainte en fonction de l'allongement.

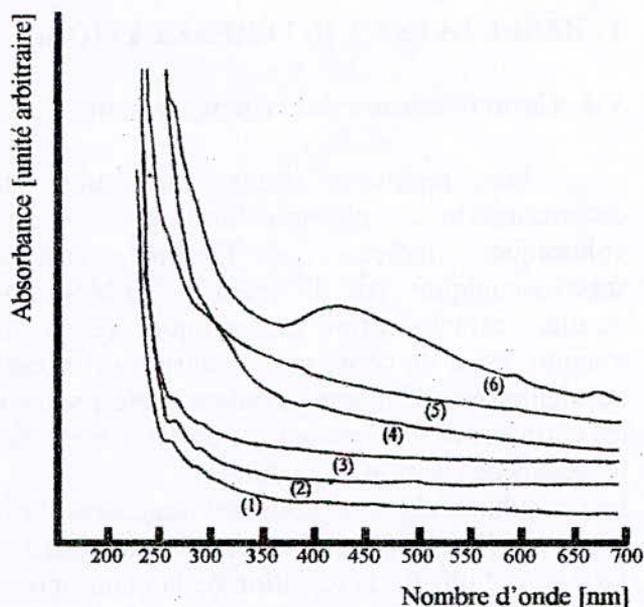


Figure 2. Spectres UV-Visible des PEBD non régénéré et régénérés.

Tableau 3. Caractéristiques du PEBD non régénéré et des régénérés.

Désignation des régénérés	Masse Volumique (g/cm ³)	Indice de Fluidité (g/10 min)	Allongement à la rupture (%)	Contrainte à la rupture (Mpa)	Dureté Shore D
PEBD non régénéré	0,890	0,5	150	12,20	50
R ₁	0,905	0,5	90	13,03	51
R ₂	0,892	0,5	100	12,27	52
R ₃	0,885	2,0	90	12,32	54
R ₄	0,892	1,0	85	12,95	54
R ₅	0,907	0,5	95	12,62	54

Tableau 4. Taux d'oxydation des régénérés et du PEBD non régénéré.

Désignation des régénérés	Taux d'oxydation (R _{OX})
PEBD non régénéré	0,00
R ₁	0,00
R ₂	0,00
R ₃	1,65
R ₄	2,12
R ₅	1,33

Le comportement en vieillissement thermo-oxydant à 100 °C des 5 régénérés étudiés a été analysé.

Les figures 3, 4 et 5 illustrent, respectivement, la variation de l'allongement à la rupture, de la contrainte à la rupture et de la dureté Shore D en fonction du temps de vieillissement.

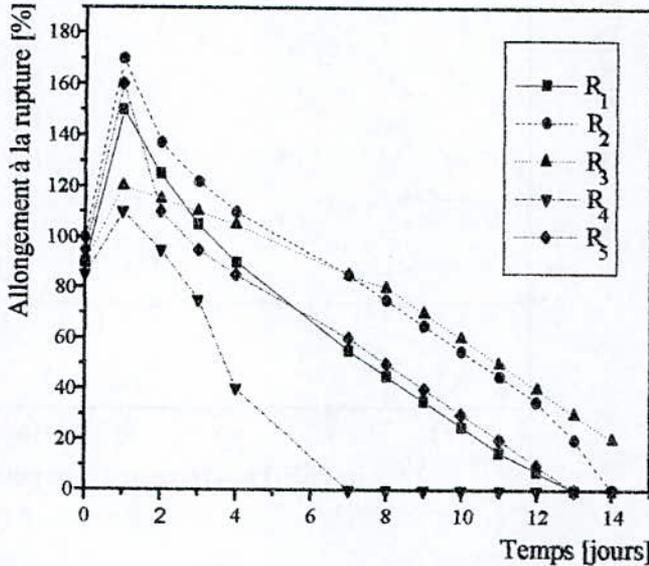


Figure 3. Variation de l'allongement à la rupture en fonction du temps de vieillissement.

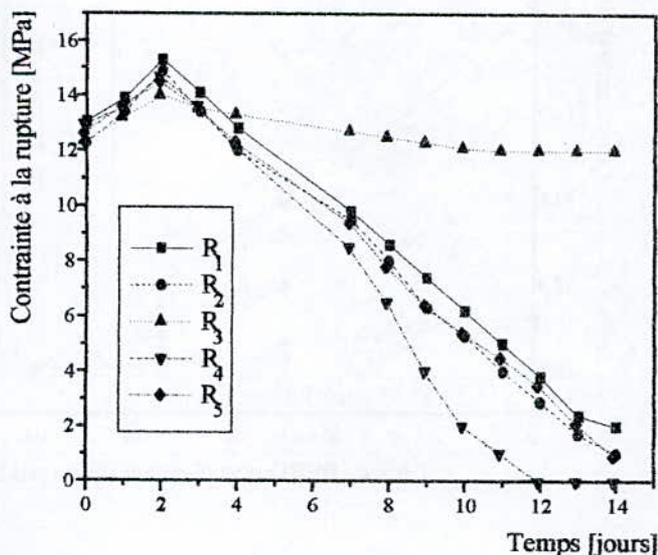


Figure 4. Variation de la contrainte à la rupture en fonction du temps de vieillissement.

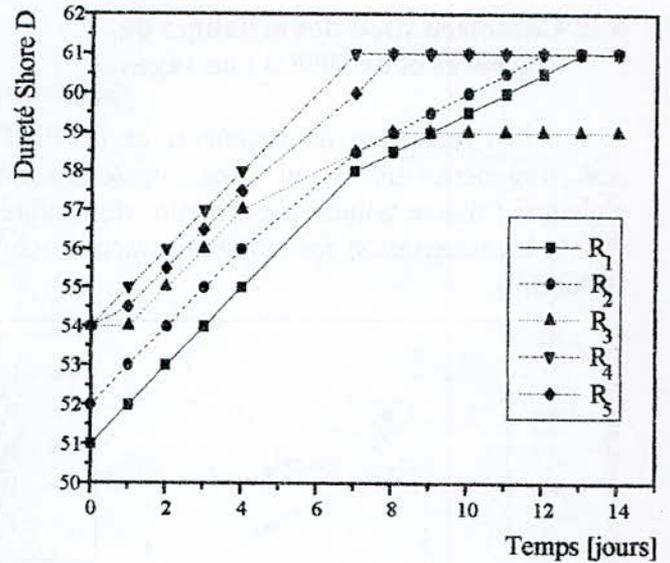


Figure 5. Variation de la dureté Shore D en fonction du temps de vieillissement.

Nous remarquons que l'allongement et la contrainte à la rupture subissent une légère augmentation puis une diminution régulière en fonction du temps.

L'augmentation de l'allongement et de la contrainte à la rupture durant les 2 premiers jours de vieillissement a été attribuée à des réactions de réticulation qui prédominent au début de l'oxydation. La chute des deux propriétés qui survient après est due à des réactions de scissions de chaînes. C'est le régénéré R₄ qui avait présenté le plus fort taux d'oxydation qui manifeste le comportement relatif le moins bon en vieillissement thermo-oxydant. En effet, les éprouvettes correspondantes ont donné des allongements à la rupture pratiquement nuls dès le septième jour de vieillissement (figure 4) et ont cassé spontanément dès qu'elles ont été touchées en vue de leur prélèvement au bout du douzième jour de vieillissement (figure 5) dénotant une fragilisation importante du régénéré R₄ par rapport aux autres.

En ce qui concerne la variation de la dureté Shore D en fonction du temps de vieillissement, nous observons (figure 6) une augmentation continue de cette valeur avec la durée du traitement thermo-oxydant. Ce comportement est dû à la dégradation des régénérés qui s'accompagne d'un durcissement de la surface.

V.2. Caractérisation des mélanges de régénérés et de PEBD non régénéré

Les mélanges de régénérés et de PEBD non régénéré ont subi une caractérisation physique (masse volumique et indice de fluidité) et une caractérisation mécanique (traction, choc et dureté).

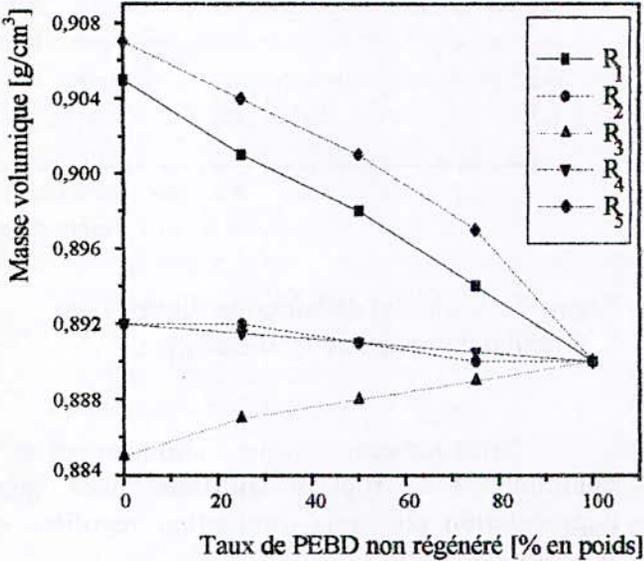


Figure 6. Variation de la masse volumique en fonction du taux de PEBD non régénéré.

Les figures 6, 7, 8, 9 et 10 illustrent, respectivement, la variation de la masse volumique, de l'indice de fluidité, de l'allongement à la rupture, de la contrainte à la rupture et de la dureté Shore D en fonction du taux de PEBD non régénéré .

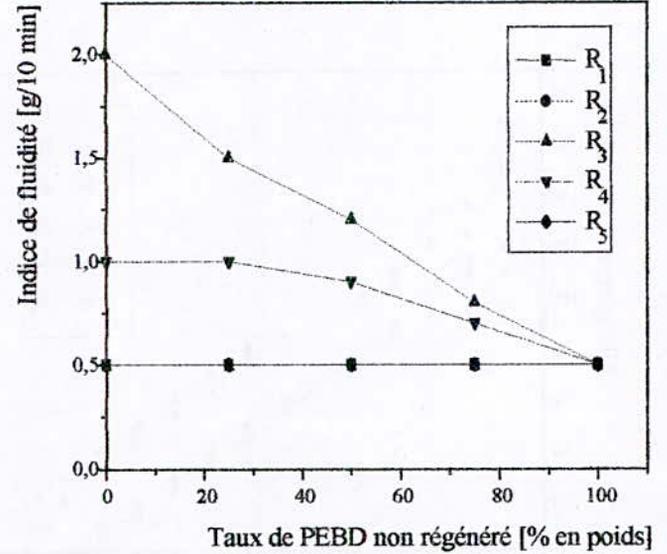


Figure 7. Variation de l'indice de fluidité en fonction du taux de PEBD non régénéré.

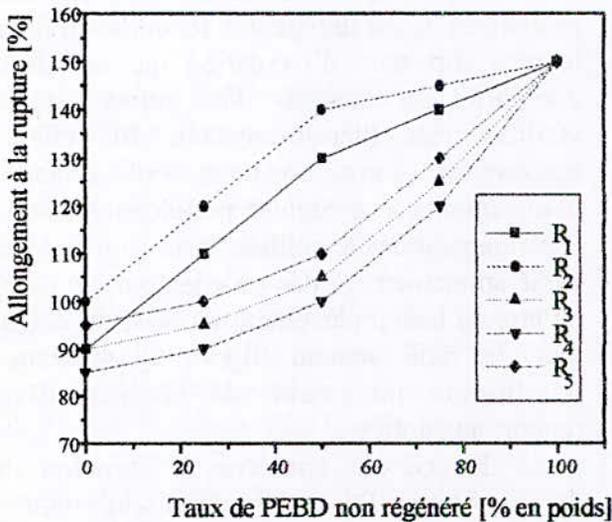


Figure 8. Variation de l'allongement à la rupture en fonction du taux de PEBD non régénéré.

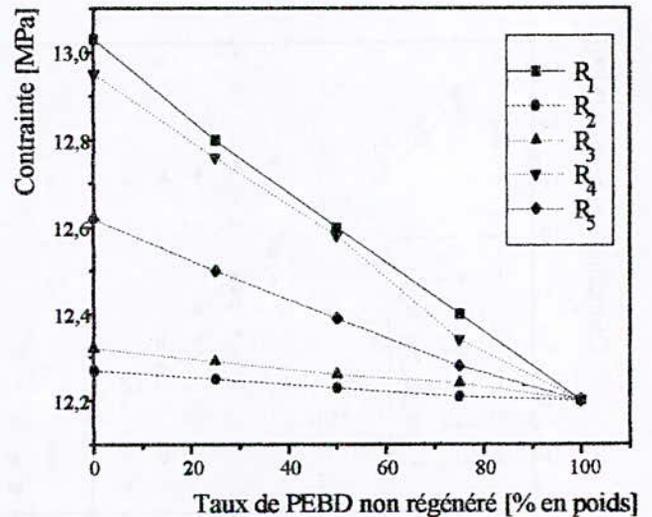


Figure 9. Variation de la contrainte à la rupture en fonction du taux de PEBD non Régénéré.

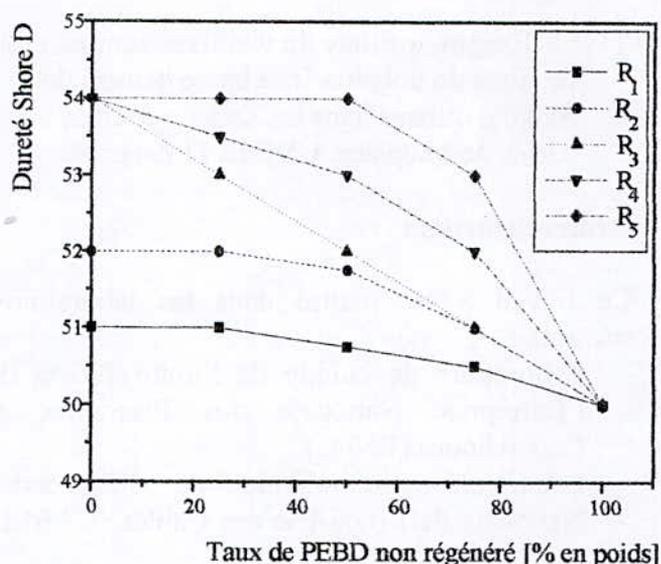


Figure 10. Variation de la dureté Shore D en fonction du taux de PEHD non régénéré.

La figure 6 permet de noter que l'incorporation de taux croissants de PEHD non régénéré permet de se rapprocher de la masse volumique de ce dernier.

La variation de l'indice de fluidité en fonction du taux de PEHD non régénéré est constante pour les régénérés R₁, R₂ et R₅, par contre cette propriété diminue pour les régénérés R₃ et R₄ (figure 7). Ceci est dû au fait qu'en incorporant du PEHD non régénéré la masse molaire et la viscosité à l'état fondu de ces matériaux augmentent.

En observant la variation de l'allongement à la rupture en fonction du taux de PEHD non régénéré (figure 8), nous remarquons que cette propriété augmente avec l'augmentation du taux de PEHD non régénéré. Ainsi, l'incorporation de PEHD vierge permet de restaurer, en partie cette caractéristique.

En ce qui concerne la contrainte à la rupture (figure 9) et bien que cette propriété soit pratiquement du même ordre de grandeur pour tous les régénérés ainsi que pour le PEHD vierge, l'incorporation de taux croissants de ce dernier permet également de restaurer cette caractéristique.

La figure 10 permet de noter que l'incorporation d'un faible taux de PEHD régénéré (surtout R₄ et R₅) n'altère pas de façon significative la dureté du PEHD vierge.

VI. CONCLUSION

La première partie de cette étude qui a porté sur la caractérisation physico-chimique et mécanique de 5 régénérés provenant de différents lots de déchets de PEHD a permis de montrer que, mise à part la résistance au choc, toutes les autres caractéristiques mesurées dépendent non seulement de la qualité propre ou sale du déchet initial mais aussi, et de façon non négligeable, du niveau de dégradation atteint par le déchet.

La deuxième partie de ce travail a permis de montrer que toute une gamme de propriétés physiques et mécaniques peut être générée en mélangeant du PEHD régénéré à du PEHD vierge à différents taux. Le choix d'une composition donnée dépend de l'application envisagée.

Les transformateurs qui auront à utiliser cette méthode devront choisir le taux optimum qui réunira la qualité et la rentabilité.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **Ir.F.Monfort-Windels**, « Recyclage des produits manufacturés : le recyclage mécanique des polymères », european journal of mechanical and environmental engineering, Vol. 42, N°1, PP32-40 (1997).
- [2] **P.Gautron**, « Valorisation et recyclage des déchets », Techniques de l'ingénieur, Traité des matériaux non métalliques, A 3830, PP1-18 (1995).
- [3] **T.Tinçer**, « Plastics waste, a general review of plastics waste and recycling of plastics », Lectures at : Second mediteranean school on science and technology of advanced polymer based materials, PP705-719, Capri 26 may-07 juin 1991.
- [4] **S.H.Kandil**, « Polymer recycling », Lectures at : Second mediteranean school on science and technology of advanced polymer based materials, PP663-688, Capri 26 may-07 June 1991.
- [5] Données fournies par la direction technique de TP1/R.
- [6] Norme française NF T51-561, « Plastiques : détermination de la masse volumique en fonction de la température. Méthode par immersion », N°64, Décembre 1990.

- [7] Norme française NF T51-016, « Plastiques : détermination de l'indice de fluidité à chaud des thermoplastiques en masse (MFI) et en volume (MVI) », Mars 1993.
- [8] Norme française NF T51-034, « Plastiques : détermination des propriétés instantanées en traction » (1993).
- [9] Norme française NF T51-035, « Plastiques : détermination de la résistance au choc », 1976.
- [10] Norme française NF T51-109, « Plastiques : détermination de la dureté Shore A ou D », 1981.
- [11] Norme CEI 811-1-2, article 1-2, 1993.
- [12] **J.P.Trotignon**, « Précis de matières plastiques », Editions Nathan, Paris, Mars 1984.
- [13] **S.Fuzessery**, « Polyéthylènes basse densité », Techniques de l'ingénieur, Traité des matériaux non métalliques, A3310, PP1-15 (1995).
- [14] **S.Ymmel**, « Etude de la thermo-oxydation de films de PEBD utilisés dans la plasticulture », Thèse de Magister, Université de Sétif (1996).
- [15] **P.Eurin, J.C.Marechal, R.Copg**, « Prévoir la durabilité des polymères : obstacles et limites », Caoutchoucs et plastiques, N°655, PP77-80, Novembre 1985.
- [16] **S.A.Barr-kumarakulasinghe**, « Modeling the thermal oxidative degradation kinetics of polyethylene film containing metal pro-oxidants », Polymer, Vol 35, N°35, PP995-1004 (1994).
- [17] **F.Rezgui**, « Etude du vieillissement naturel de films de polyéthylène basse densité de Skikda, utilisés dans les serres agricoles », Thèse de Magister, USTHB (1994).

Remerciements :

Ce travail a été réalisé dans les laboratoires suivants :

- Laboratoire de chimie de l'unité TP1/G de l'Entreprise Nationale des Plastiques et Caoutchoucs (ENPC).
- Laboratoire de chimie de l'Entreprise Nationale de l'Industrie des Câbles (CABEL, ex. ENICAB).
- Laboratoire du département plastiques de l'Institut Algérien du Pétrole (IAP).
- Laboratoire des polymères du Centre de Recherche sur les Hydrocarbures (CERHYD - SONATRACH).
- Laboratoire de chimie macromoléculaire de l'Ecole Militaire Polytechnique (EMP).
- Unité de Recherche et de Développement (URD) de l'entreprise SAIDAL

Les auteurs tiennent à remercier le personnel pour toutes les facilités accordées.

ANALYSE DE LA DEGRADATION THERMIQUE DES MELANGES PVC / PMMA

N. BELHANECHÉ-BENSEMRA*, B. BELAABED**

(*) : Département de Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Polytechnique, BP 182, El-Harrach, Alger.

(**) : Laboratoire de chimie macromoléculaire, Ecole Militaire Polytechnique, BP17, Bordj-El-Bahri, Alger.

ملخص :

هذه الأطروحة تتضمن دراسة تأثير التمزج على الاستقرار الحراري لمخلوط (PVC/PMMA). ومن أجل ذلك، قمنا بتحضير المزيج مع تغير نسبة المادتين من 0 إلى 100% بوجود وعدم وجود المرن. ثم قمنا بدراسة التحكك الحراري تحت غاز نيتروجين (N₂) ودرجة حرارة 185°م بطريقة pH وذلك لمعرفة كمية غاز (HCl) المنطلقة من طرف ال PVC. قمنا بدراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية بواسطة التحليل التفاضلي الحراري (DSC)، جهاز التحليل الطيفي للأشعة ما تحت الحمراء للرقعة لتحليل فوري (FTIR)، وجهاز التحليل الطيفي للأشعة المرئية - فوق البنفسجية (UV-visible). زيادة على ذلك، تمكنا من ملاحظة و التغير المادة الناتج عن ذلك ثم متابعتها بواسطة جهاز التوازن الحراري (ATG) ما بين درجة حرارة 30 إلى 520°م.

مفتاح: PVC، PMMA، المرن، الخليط، IRTF، DSC، التحكك الحراري، UV/visible، ATG.

Abstract :

The aim of this work is to study the effect of miscibility on the thermal stability of PVC/PMMA blends. For that purpose, blends of variable compositions from 0 to 100 wt % were prepared with and without plasticizer. The thermal degradation under nitrogen at 185 °C was studied and the quantity of HCl released from PVC was measured by the pH method. The variation of the physico-chemical properties by DSC, FTIR and UV/visible was studied.

Furthermore, the weight loss from 30 to 520°C was investigated by thermogravimetric and differential thermogravimetric analysis (TG and DTG)

Key words: PVC, PMMA, Plasticizer, Blends, DSC, FTIR, UV-visible, thermal degradation, TGA.

Résumé:

Ce travail porte sur l'étude de l'effet de la miscibilité sur la stabilité thermique des mélanges de PVC avec le PMMA. Pour cela, des mélanges de compositions variables allant de 0 à 100% en poids ont été réalisés en absence et en présence de plastifiant. Leur dégradation thermique sous azote à 185°C a été suivie en déterminant la quantité d'HCl libéré par le PVC selon la méthode au pH. Leurs propriétés physico-chimiques ont été étudiées par analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC), par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par UV-visible.

De plus, la décomposition des mélanges et la perte de masse qui en découle a été suivie par analyse thermogravimétrique (ATG) de 30 à 520°C.

Mots-clés: PVC, PMMA, Plastifiant, Mélanges, DSC, IRTF, Dégradation thermique, ATG, UV-visible.

I. INTRODUCTION

L'intérêt pour les mélanges physiques de polymères comme une voie pour satisfaire les demandes en nouveaux matériaux sur le marché ne cesse de croître. Ainsi, en combinant de façon appropriée deux ou plusieurs polymères, un nouveau matériau peut être développé.

Cette technique permet de générer rapidement et économiquement une gamme importante de propriétés mécaniques, chimiques ou autres[1]. Par ailleurs, d'un point de vue écologique, les mélanges de polymères sont utilisés pour encourager le recyclage des déchets de matières plastiques[1-5].

La dégradation des matériaux polymériques est le problème majeur rencontré dans l'industrie des plastiques. L'exigence de plus en plus grande des utilisateurs quant à la qualité et à la fiabilité des matériaux polymériques donne à l'étude de la dégradation une place de plus en plus importante. Elle doit être prise en considération à tous les niveaux : synthèse, mise en œuvre et utilisation[6].

Comme les polymères et leurs mélanges sont mis en œuvre à l'état fondu, leur stabilité thermique est primordiale. La possibilité d'interactions entre un polymère ou ses produits de dégradation et un autre polymère, dans un même environnement comme dans le cas des mélanges de polymères, a été examinée dans plusieurs travaux[7-13]. Il a été trouvé que certaines paires de polymères ne présentent pas d'interactions lors de la dégradation thermique du mélange comme dans le cas du polystyrène (PS) et du polyméthylméthacrylate (PMMA) [7].

Dans le cas d'autres paires de polymères, il a été trouvé que les produits de dégradation de l'un peuvent influencer le comportement thermique de l'autre[7-13]. Ainsi J.C. Mc Neill et coll. [14,15] ont montré que le PMMA dépolymérise plus rapidement en présence de polychlorure de vinyle (PVC).

L'étude par analyse enthalpique différentielle à balayage a permis de montrer que le PVC et le PMMA forment des mélanges miscibles pour des teneurs en PMMA inférieures à 60% en poids. Cette miscibilité est due à une interaction spécifique de type liaison hydrogène mise en évidence par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier entre le groupe carbonyle

(C=O) du PMMA et l'hydrogène du groupe (CHCl) du PVC [16]. Ce dernier est connu pour sa faible stabilité thermique. Ainsi, un dégagement d'acide chlorhydrique (HCl) peut être observé dès qu'on chauffe le polymère à 80 °C alors que sa température de transformation est de l'ordre de 180-200°C [17].

Cette étude vise une connaissance approfondie des interactions susceptibles de se développer entre le PVC et le PMMA à 185°C ainsi que l'effet éventuel de la miscibilité des deux polymères sur la stabilité thermique des mélanges correspondants. Dans une étude sur la dégradation et la stabilisation du PVC dans les mélanges polymériques, D. Braun et coll. [18] n'ont pas détecté clairement l'influence de la miscibilité du PVC avec les constituants des mélanges sur la stabilité thermique ; leur étude avait porté sur les mélanges de PVC avec le polyméthylméthacrylate (PMMA), le polycarbonate (PC) ainsi qu'avec des polymères contenant le groupe nitrile tels que le polyacrylonitrile (PAN) et le caoutchouc nitrile.

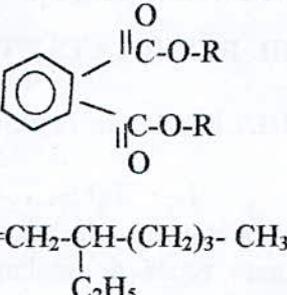
Des mélanges de compositions variables allant de 0 à 100 % en poids ont été réalisés en absence et en présence de 30% de plastifiant. Leur dégradation thermique sous azote à 185 °C a été suivie en déterminant la quantité d'HCl libéré par le PVC selon la méthode au pH[19]. Leurs propriétés physico-chimiques ont été étudiées par analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC), par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) ainsi que par spectroscopie UV-visible. De plus, la décomposition des mélanges et la perte de masse qui en découle a été suivie par analyse thermogravimétrique (ATG) dans le domaine de température de 30°C à 520°C.

II. MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

II.1. Produits chimiques utilisés

Le tableau .1 regroupe les produits utilisés pour la réalisation des mélanges étudiés.

Tableau .1 Produits chimiques utilisés.

Produit	Formule chimique	Aspect	Nom commercial	Producteur
PVC	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-)_n$	Poudre blanche	4000M	ENIP Skikda (Algérie)
PMMA	$(-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{COOCH}_3}{\text{C}}}-)_n$	Granulés transparents	Vedril 09	BASF (Allemagne)
Phosphite dibasique de plomb (stabilisant thermique)	$\text{HOPO}_2\text{Pb}_2\text{PbO}$	Poudre blanche	Stabiol Pb 430	HENKEL (Allemagne)
Acide stéarique (lubrifiant)	$\text{CH}_3(-\text{CH}_2-)_{16}\text{COOH}$	Paillettes blanches	Loxiol G20	HENKEL (Allemagne)
Phtalate de di (éthyle-2héxyle) (Plastifiant)	 $\text{R} = \text{CH}_2-\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$	Liquide incolore	Palatinol AH-L	BASF (Allemagne)

II.2. Formulations réalisées

Le tableau .2 regroupe les différentes formulations rigides réalisées dans lesquelles les

teneurs en additifs ont été maintenues constantes. Les mêmes formulations ont été également réalisées en présence de 30% en poids de plastifiant(formulations souples ou plastifiées)

Tableau .2.Formulations réalisées en l'absence de plastifiant.

Produits	Composition (% en Poids)											
	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0	
PVC	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0	
PMMA	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	
Stabilisant Thermique	4%											
Lubrifiant	1%											

II.3. Mise en œuvre

Les mélanges réalisés ont été préparés par malaxage mécanique dans un mélangeur à deux cylindres rotatifs chauffés à la température de 185°C. Afin d'assurer l'homogénéité des mélanges ainsi qu'une bonne dispersion du PMMA dans la matrice du PVC, la durée de mise

en œuvre des différentes formulations a été de 15 min en moyenne. Après cette opération, les mélanges sous forme de rouleaux ont été comprimés entre les plateaux d'une presse hydraulique sous une pression de 150 bars et à la température de 185°C pendant 3 minutes, puis refroidis sous la même pression pendant deux minutes.

II.4. Caractérisation par DSC

Les températures de transitions vitreuses (T_g) ont été mesurées à l'aide d'un appareil de type Perkin-Elmer DSC-7 système. Pour cela, une quantité de 4 à 4,5 mg a été prélevée de chaque mélange à analyser et mise dans un creuset. Chaque échantillon est chauffé sous azote de 30 °C à 220°C avec une vitesse de chauffage constante et égale à 20 °C/min., la pression de sortie de l'azote est de 1,4 bars.

II.5. Caractérisation par ATG

Les thermogrammes ont été enregistrés dans les conditions suivantes :

- Azote comme gaz inerte.
- Gamme de température : 30-520°C.
- Vitesse de chauffage : 10°C/min.
- Masse des échantillons : 20mg.

II.6. Déshydrochloruration des mélanges selon la méthode au pH.

L'étude de la déshydrochloruration (DHC) des mélanges PVC/PMMA a été effectuée à 185°C ± 1°C selon la norme ISO 182-2 [19].

A partir de la variation du pH en fonction du temps; une courbe cinétique de déshydrochloruration est tracée. Par ailleurs, le temps, en minutes, au bout duquel le pH a atteint la valeur de 3,8 correspond au temps de stabilité [19].

II.7. purification des échantillons

Des échantillons de 0,2 g de chaque mélange avant et après la déshydrochloruration thermique ont été dissouts dans 10 ml de tétrahydrofurane. Les solutions ont été maintenues sous agitation pendant 24 heures puis précipitées avec du méthanol. Après séchage dans un dessiccateur pendant 48 heures, puis sous vide à 40°C pendant une semaine, les échantillons sont récupérés sous forme de poudres.

II.8. Caractérisation par IRTF

L'analyse des échantillons a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre IRTF, de marque PHILIPS type PU9800. Des pastilles de KBr contenant 3 % en poids de chaque échantillon purifié sont obtenues sous une pression de 13 tonnes /cm² et analysées immédiatement après. L'acquisition des spectres infrarouges a été effectuée avec une résolution de 2 cm⁻¹ et un nombre de balayages minimum égal à 60.

II.9. Caractérisation par UV-Visible :

L'analyse des échantillons a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de marque SECOMAM ANTHELIE LIGHT. Des solutions de concentration égale à 1g/l des échantillons PVC/PMMA purifiés ont été préparées dans le THF et analysées.

III. RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS.

III.1. Etude par la DSC.

Les Tableaux. 3 et 4. regroupent les températures de transitions vitreuses (T_g) des deux types de mélanges considérés. Tous les mélanges contenant moins de 60% de PMMA ont présenté une T_g unique, ce qui indique que les deux polymères sont miscibles dans cette gamme de concentrations.

Tableau. 3 Variation de la température de transition vitreuse en fonction du taux de PMMA des échantillons rigides

Taux de PMMA [% en poids]	Température de transition vitreuse T _g [°C]	
0	83,00	
10	84,00	
20	84,50	
30	85,00	
40	85,80	
50	96,00	
60	88,70	112,40
70	96,00	113,00
80	100,50	113,60
90	103,50	114,50
100	115,00	

Les figures .6 et.7 illustrent des exemples de courbes TG et DTG obtenues dans le cas des formulations rigides et plastifiées respectivement. Les tableaux .3 et .4 regroupent les résultats de l'analyse thermogravimétrique réalisée.

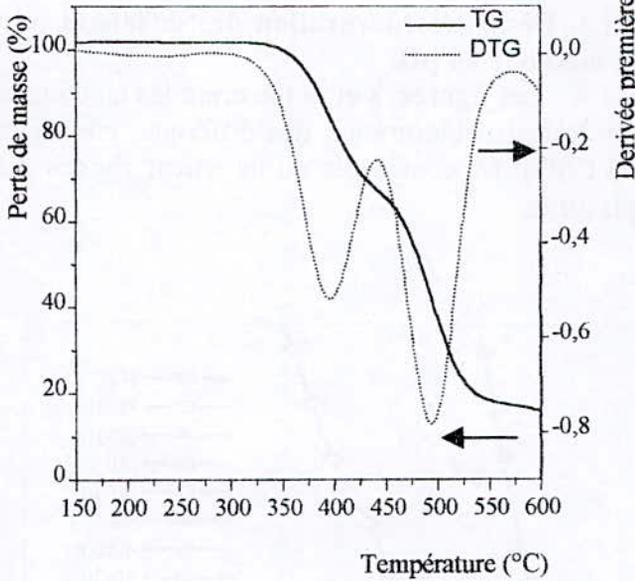


Figure. 6. Courbes TG du mélange rigide PVC/PMMA (50/50)

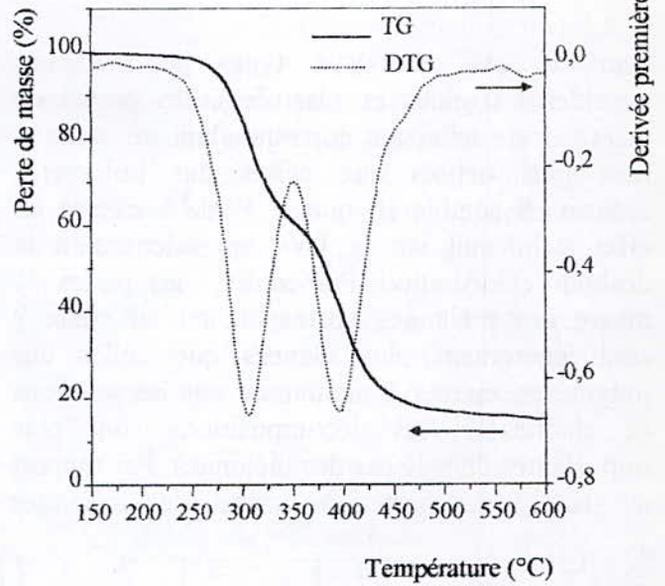


Figure .7. Courbes TG du mélange plastifié PVC/PMMA (50/50)

Tableau . 5. Résultats thermogravimétriques obtenus dans le cas des mélanges rigides.

Echantillon	PVC rigide	10/90	30/70	50/50	70/30	PMMA
Perte de masse (1) (%)	58	12	15	30	40	100
Tmax (1) (°C)	340	305	325	395	400	395
T _i -T _{f(1)} (°C)	252-400	250-335	230-325	330-440	300-430	255-454
Perte de masse (2) (%)	75	95	90	78	88	/
Tmax (2) (°C)	490	375	400	490	510	/
T _i -T _{f(2)} (°C)	438-540	340-450	348-482	443-550	458-540	/

Tableau . 6. Résultats thermogravimétriques obtenus dans le cas des mélanges plastifiés.

Echantillon	PVC plastifié	10/90	30/70	50/50	70/30	PMMA
Perte de masse (1) (%)	52	18	28	30	40	100
Tmax (1) (°C)	295	330	265	305	315	385
T _i -T _{f(1)} (°C)	246-228	280-380	200-285	330-440	225-345	255-454
Perte de masse (2) (%)	68	90	90	78	80	/
Tmax (2) (°C)	425	420	335	395	405	/
T _i -T _{f(2)} (°C)	380-505	375-480	296-410	350-500	360-510	/

(1) : stade 1, (2) stade (2), i : initial, f : final.

L'analyse des tableaux .5 et .6 permet de faire les observation suivantes :

Dans le cas des deux types de mélanges considérés (rigides et plastifiés), les pertes de masse des mélanges correspondant au stade 1 sont plus petites que celles des polymères séparés. Il semblerait que le PMMA exerce un effet stabilisant sur le PVC en ralentissant la déshydrochloruration. Par contre, les pertes de masse des mélanges correspondant au stade 2 sont légèrement plus élevées que celles des polymères séparés. Il semblerait que les scissions de chaînes et les décompositions sont plus importantes dans le cas des mélanges. Par rapport au stade 1, les pertes de masse des mélanges

rigides sont légèrement plus petites que celles des mélanges plastifiés, ce qui pourrait être dû à la perte du plastifiant. Par contre, par rapport au stade 2, les pertes de masse tendent à se rapprocher dans le cas des deux types de mélanges.

III.4. Déshydrochloruration des mélanges par la méthode au pH.

Les figures 8 et 9 illustrent les cinétiques de déshydrochloruration des différents mélanges PVC/PMMA considérés qu'ils soient rigides ou plastifiés.

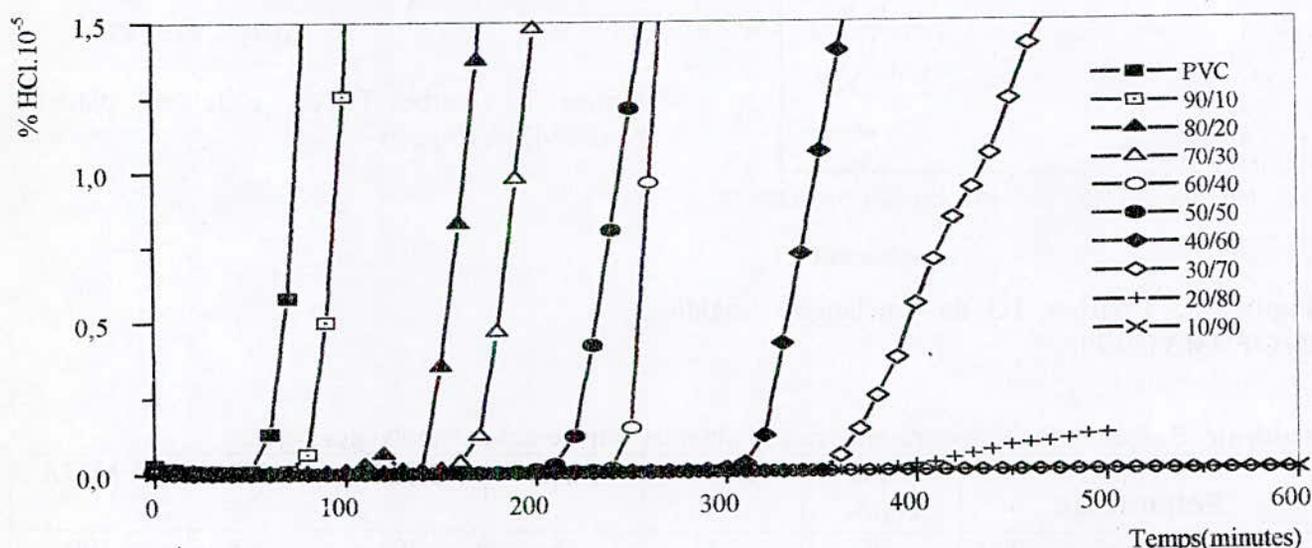


Figure 8. Cinétiques globales d'évolution d'HCl des mélanges rigides PVC/PMMA à 185 °C sous atmosphère d'azote.

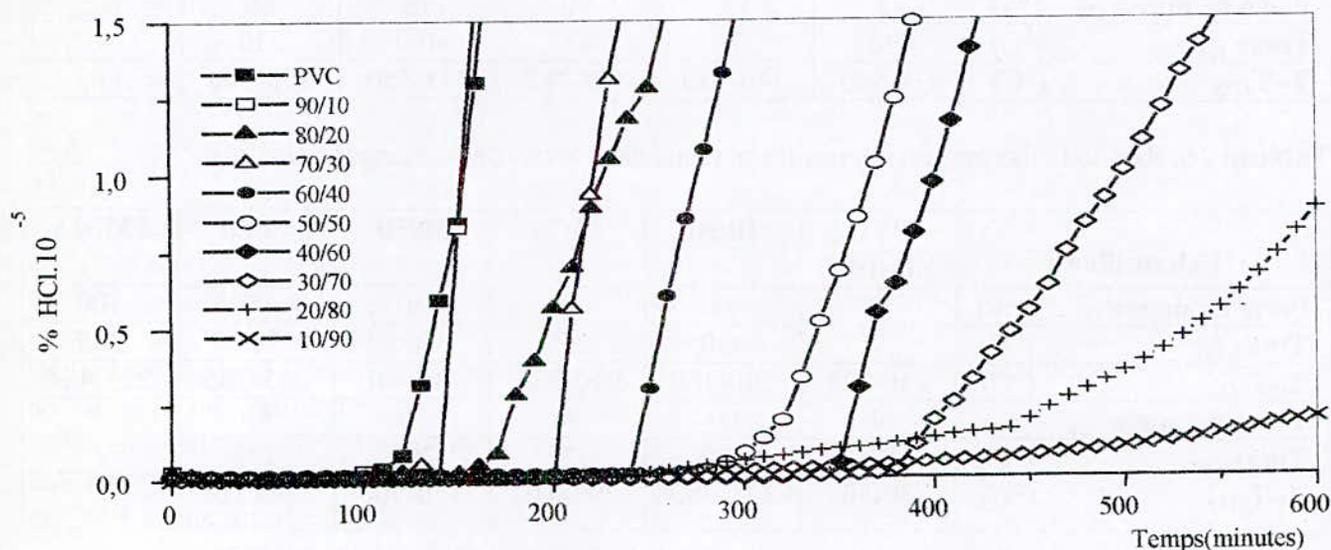


Figure 9. Cinétiques globales d'évolution d'HCl des mélanges plastifiés PVC/PMMA à 185 °C sous atmosphère d'azote.

La vitesse de DHC peut être divisée en deux étapes : une faible vitesse initiale d'évolution d'HCl suivie par une vitesse plus rapide après consommation du système stabilisant. D'une façon globale, tous les mélanges sont plus stables que le PVC et la stabilité thermique augmente avec l'augmentation du taux de PMMA dans le mélange, qu'il soit rigide ou plastifié. Par ailleurs, pour une même teneur en PMMA, tous les mélanges plastifiés ont présenté une meilleure stabilité thermique que les mélanges rigides. La figure. 10 illustre l'évolution du temps d'induction (t_i) en fonction du taux de PMMA pour les deux types de mélanges. Il en ressort que la présence simultanée du plastifiant et du PMMA améliore la stabilité thermique du PVC.

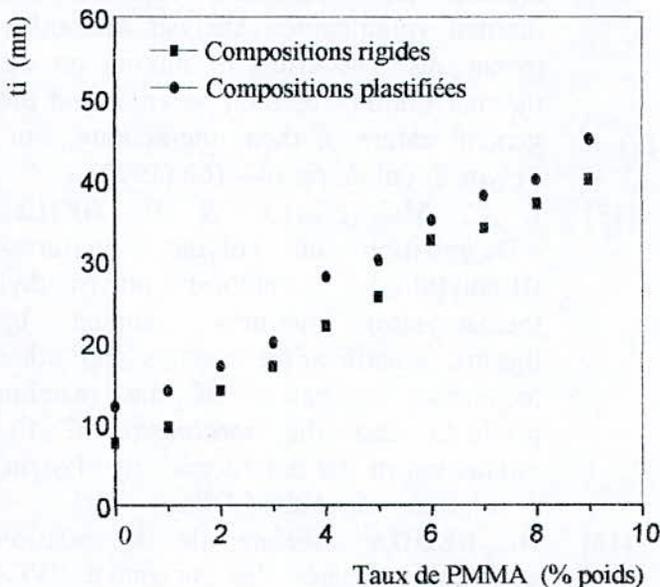


Figure .10. Variation du temps d'induction(t_i) en fonction du taux de PMMA

III. 5. CARACTÉRISATION PAR SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE DES MÉLANGES APRÈS DÉSHYDROCHLORURATION:

Des mélanges dégradés à 185 °C dans le dispositif de DHC ont été prélevés à des temps variables, purifiés puis analysés par spectroscopie UV-visible. La figure. 11 illustre un exemple de spectre obtenu. L'examen de ce spectre semble

indiquer la présence de polyènes courts absorbant dans l'UV ($n \leq 4$).

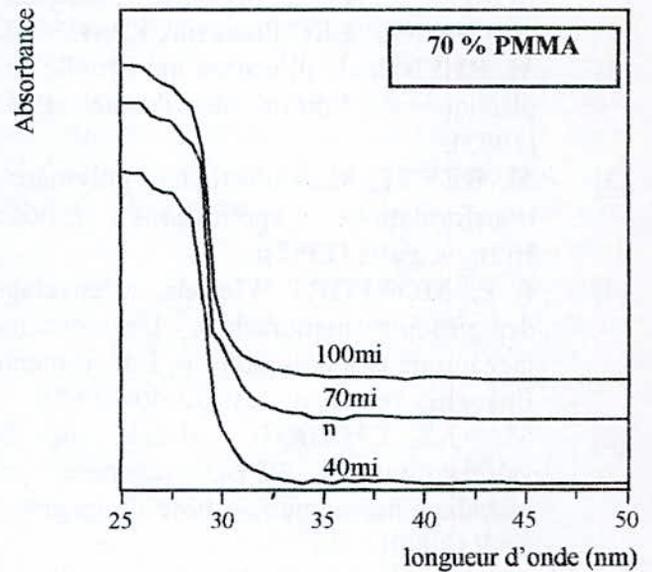


Figure.11. Spectres UV-visibles du mélange rigide PVC/PMMA(30/70) à différents stades de dégradation.

IV. CONCLUSION

L'étude par analyse enthalpique différentielle à balayage a permis de montrer que le PMMA et le PVC, en présence et en absence du plastifiant, forment des mélanges miscibles pour un taux de PMMA inférieur à 60% en poids. Cette miscibilité est due à une interaction spécifique du type liaison hydrogène mise en évidence par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier entre le groupement carbonyle(C=O) de PMMA et l'hydrogène du groupement (CHCl) du PVC. Il a été trouvé que la stabilité thermique du PVC augmente avec le taux du PMMA et que la présence du plastifiant améliore la stabilité thermique des mélanges. D'après l'analyse thermogravimétrique effectuée, les pertes de masse des mélanges sont plus petites que celles des polymères séparés, Ainsi, la présence du PMMA exerce un effet stabilisant sur le PVC en ralentissant la déshydrochloruration.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] **L. A. Utracki, A. Ajji & M. M. Dumoulin**, « ALLOYS AND BLENDS » CDROM, The Polymeric materials encyclopedia, CRC Press Inc, Kiev(1996).
- [2] **M. REYNE**, «L'utilisation industrielle des plastiques », Edition de l'usine, Paris (1982).
- [3] **M. REYNE**, «Les plastiques: polymères, transformations et applications », Edition Hermès, Paris (1992).
- [4] **I. F. MONFORT-Windels**, «Recyclage des produits manufacturés -Le recyclage mécanique des polymères », Eur. j. mech. Env. eng. vol.42, n° 1, pp32-40 (1997).
- [5] **M. A. CHABOU**, «Etude de la valorisation du PEBD régénéré par recyclage mécanique », thèse de magister, ENP (2000).
- [6] **J.P Mercier & E. Maréchal**, «Chimie des Polymères, Synthèses, Réactions, Dégradations »,Traité des matériaux Nille (1996).
- [7] **B. DODSON & I. C. Mc NEILL**, «Degradation of polymer mixtures. VI. Blends of PVC with PS », J. polym. Sci. Polym. chem. Ed. , vol. 14, pp 353-364 (1976).
- [8] **I. C. Mc NEILL, N. GRASSIE, J. N. R. SAMSON, A. JAMIESON & T. STRAITON**, « Thermal degradation of blends of PVC with other polymers »,j. macromol. Sci. Chem. A12(4), pp503-529 (1973).
- [9] **A. KAMINSKA & H. KACZMAREK**, « Effects of copolymers modifying PVC and of mixing ability of components in thermal dehydrochlorination and decomposition of blends », Journal of thermal analysis, vol.29,pp 1017-1023 (1984).
- [10] **E. J. MOSKALA & D. W. LEE**, « The effects of miscibility on the thermal stability of PVC blends », Polym. Degr. stab. , Vol. 25, pp 11-17 (1989).
- [11] **B. B. TROITSKII, L. S. TROITSKAYA, A. S. YAKHNOV, M. A. LOPATIN & M. A. NOVIKOVA**, « Retardation of thermal degradation of PMMA and PVC by C60 », Eur. Polym. J. vol. 33, n° 10-12, pp 1587-1590 (1997).
- [12] **J. DONG, P. M. FREDERICKS & G. A. GEORGE**, « Studies of the structure and thermal degradation of PVC- poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) blends by using Raman and FTIR emission spectroscopy », Polym. Degr. Stab. Vol. 58, pp 159-169 (1997).
- [13] **N. R. MANOJ & P. P. DE**, «An investigation of the chemical interaction on blends of PVC and nitrile rubber during processing », Polymer, vol. 39, N° 3, pp 733-741(1998).
- [14] **I. C. MC NEILL and D. NEILL**, « Degradation of polymer mixtures- II poly(vinyl chloride)-poly(methyl methacrylate) mixtures, studied by thermal volatilization analysis and other techniques. The effect of mixing on the thermal stability of each polymer and the general nature of their interaction », Eur. Polym. J. vol. 6, pp 143-160 (1970).
- [15] **I. C. MC NEILL & D. NEILL**, « Degradation of polymer mixtures- III poly(vinyl chloride)-poly(methyl methacrylate) mixtures, studied by thermal volatilization analysis and other techniques.the nature of the reaction products and the mechnism of the interaction of the polymers », Eur. Polym. J. vol. 6, pp 569-589 (1970).
- [16] **A. BEDDA**, «Etude de la relation structure-propriétés des mélanges PVC-PMMA » thèse de magister, EMP (1999).
- [17] **N. BENSEMRA**, « Stabilisation thermique du PVC en solution. Influence des défauts de structure », Thèse de doctorat, université de clude Bernard-Lyon I, France (1989).
- [18] **D. BRAUN, B. BÖHRINGER, N. EIDAM, M. FISHER & S. KÖMMERLING**, «Degradation and stabilization of PVC in blends », Die Angew. Makromol. Chim. , 216, pp 1-19 (1994).
- [19] Norme ISO 182-2 : 1990(F), «Plastiques-Détermination de la tendance des compositions à base d'homopolymères et

copolymères du chlorure de vinyle à dégager du chlorure d'hydrogène et éventuellement d'autres produits acides à températures élevées- Partie 2 : Méthodes au pH ».

- [20] **G. Socrates**, « Infrared characteristic group frequencies », John Wiley & Sons, New York(1980).

Remerciements :

Ce travail a été réalisé dans les laboratoires suivants :

- Laboratoire des polymères de l'Institut du Pétrole (IAP) de Boumerdes.
- Laboratoires de l'UER de chimie appliquée de l'école Militaire Polytechnique de Bordj El Bahri.

Les auteurs tiennent à remercier le personnel pour toutes les facilités accordées.

ANALYSE DU PHENOMENE DE MIGRATION SPECIFIQUE D'ADDITIFS DU PVC VERS DIFFERENTS MILIEUX LIQUIDES SIMULATEURS D'ALIMENTS

N. BELHANECHÉ-BENSEMRA*, S. OUAHMED**, C. ZEDDAM*

(*) : Département de Génie de l'Environnement, Ecole Nationale Polytechnique, BP 182, El-Harrach, Alger.

(**) : Laboratoire de chimie macromoléculaire, Ecole Militaire Polytechnique, BP17, Bordj-El-Bahri, Alger.

ملخص:

محتوى هذا البحث هو دراسة التفاعلات في حالة استعمال الحاويات البلاستيكية من نوع PVC والمهبة لتعبئة السوائل الغذائية. قمنا بالتحرف على العناصر الممكنة أن تخرج من وإلى السائل و كنا دراسة حركية هنا التزوج الخاص وذلك باستعمال عدة طرق تقنية منها الكروماتوغرافيا الغازية (CPG) والتحليل الطيفي للأشعة ما تحت الحمراء (FTIR) ، التحليل الطيفي الفري (Saa) بالإضافة إلى التحليل الحراري التفاضلي (DSC). تأتو عدة عوامل كدرجة الحرارة و التحريك الميكانيكي و كنا طبيعة الوسط التثبيهي الغذائي و التركيز الأولي يتلذتم الطرق اليها.

كلمات مفتاح : PVC - العروج النوعي - الملدن - تحريك - CPG - IRTF - Saa - DSC.

Abstract :

The aim of this work is to study the interactions between PVC packaging materials and food. For that purpose, migratable species were first identified. Kinetics studies of their specific migrations have been carried out by using different analytical methods such as gas chromatography (GC), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), atomic absorption spectrometry (aaS) and differential scanning calorimetric analysis (DSC). The influence of various parameters such as temperature, agitation nature of liquid simulator and initial amount of plasticizer has been considered.

Key words: PVC, specific migration, plasticizer, stabilizer, lubricant, liquid simulator, CG, IRTF, aaS, DSC.

Résumé:

Ce travail porte sur l'étude des interactions contenant - contenu dans le cas des emballages plastiques à base de PVC. Pour cela, il a été procédé à l'identification des espèces susceptibles de migrer et au suivi de leurs cinétiques de migrations spécifiques par différentes techniques d'analyse telles que la chromatographie en phase gazeuse (CPG), l'infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la spectrométrie d'absorption atomique (Saa) ainsi que l'analyse enthalpique différentielle (DSC). L'influence des différents paramètres tels que la température, l'agitation, la nature du milieu simulateur et la teneur initiale en plastifiant a été considérée.

Mots clés: PVC, migration spécifique, plastifiant, stabilisant, lubrifiant, milieu simulateur, CPG, IRTF, Saa, DSC.

I. INTRODUCTION

Depuis un certain nombre d'années, les polymères ont investi d'une façon fulgurante notre vie quotidienne. En effet, ces matériaux sont devenus prépondérants dans divers secteurs comme le bâtiment, la santé, l'agriculture, la câblerie ou le conditionnement. Ce succès est essentiellement dû aux qualités intrinsèques dont ils font preuve à savoir la légèreté, la résistance aux chocs, leur facilité de mise en œuvre et surtout leur coût peu onéreux[1]. Toutefois, en dépit de ces nombreuses qualités, l'adjonction d'un certain nombre d'additifs aux polymères est nécessaire pour leur conférer des caractéristiques adaptées à l'utilisation pour laquelle ils sont destinés [2].

A l'instar des autres matériaux polymériques, le PVC, qui fera l'objet de notre étude, occupe une place de choix dans le marché des plastiques, en général, et dans le secteur du conditionnement alimentaire, en particulier. En effet, ce matériau couvre une large gamme d'emballages à usage alimentaire, comme les films, les boîtes de conservation, les barquettes ou les bouteilles. Cependant, la mise en contact d'un emballage plastique avec un aliment peut être source d'interactions réciproques entre contenu et contenant; en d'autres termes, la flaveur ou l'arôme d'un aliment est susceptible de passer du produit vers l'extérieur (il y a alors perte aromatique). Par ailleurs, les additifs contenus initialement dans le polymère peuvent également migrer vers le milieu alimentaire; il y a alors contamination du produit[3].

Dans le cas de ces applications, la réglementation impose la protection du consommateur ou de l'utilisateur. Pratiquement, cela suppose [4]:

- Des additifs agréés alimentaires
- L'inertie des matériaux de l'emballage vis-à-vis du contenu et la non altération de ses propriétés organoleptiques (goût, odeur, aspect visuel).

Par ailleurs, la réglementation envisage deux notions [5]:

- La migration globale qui évalue la masse de migrants perdus par l'emballage, sans distinguer la nature et la quantité de chacun de ces migrants.

- Les migrations spécifiques qui, au contraire, visent à identifier et à estimer quantitativement chaque élément migrant.

Notre travail s'inscrit justement dans l'optique de mettre en évidence la migration d'additifs contenus initialement dans le PVC, d'étudier les facteurs favorisant ce processus et enfin d'identifier les substances migrantes. C'est ainsi que nous avons mis au point un dispositif expérimental permettant de faire intervenir des facteurs comme la température (25°C et 45°C), l'agitation et l'effet de la nature du milieu simulateur d'aliments. Pour cela, quatre milieux ont été considérés, à savoir, l'huile de tournesol, l'éthanol, l'acide acétique et enfin l'eau distillée.

Mis à part le plastifiant, les additifs et le PVC sur lesquels a porté cette étude sont ceux utilisés par l'entreprise nationale des corps gras (ENCG) d'Alger pour la fabrication des bouteilles et bidons servant au conditionnement des huiles alimentaires.

Différentes formulations ont été considérées en l'absence et en la présence de taux variables de plastifiant tout en maintenant constants les taux des autres additifs (stabilisant thermique, lubrifiants) afin d'étudier l'influence de la teneur en plastifiant sur le phénomène de migration spécifique.

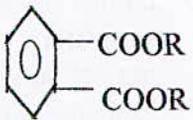
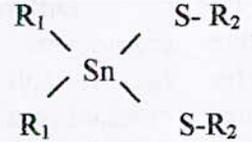
Pour mener à bien cette étude, nous avons eu recours à un certain nombre de techniques expérimentales comme la chromatographie en phase gazeuse (CPG) qui est souvent utilisée pour identifier et quantifier les espèces migrantes [6-11], la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), très utilisée également [12-16], ainsi que la spectrométrie d'absorption atomique (Saa) qui sert à déterminer et à quantifier les éléments métalliques ayant migré vers l'aliment[17, 18]. Enfin, l'analyse enthalpique différentielle à balayage (DSC) a été utilisée afin de relier le phénomène de migration à une éventuelle variation de la température de transition vitreuse (Tg) du polymère.

II. MATERIAUX UTILISES ET MODE OPERATOIRE

II.1. Matériaux utilisés

Les matériaux utilisés sont regroupés dans le tableau 1.

Tableau 1. Matériaux utilisés.

Produit	Nature	Formule chimique	Nom commercial	Fournisseur
PVC*	Chlorure de polyvinyle	$-(\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}})-_n$	SHEINTECH	ITOCHU (France)
Plastifiant	Phtalate de di(éthyl-2-hexyl)(DEHP)		Palatinol AH	BASF (Allemagne)
Lubrifiant interne	Esters d'acides gras	/	Loxiol GH4	HENKEL (Allemagne)
Lubrifiant externe	Savons métalliques	/	* Loxiol G78	HENKEL (Allemagne)
Stabilisant thermique	Organo- étain	 R _i : radicaux alkyles	IRGASTAB 17 MOK	CIBA-GEIGY (Suisse)
Aid process	/	/	Fairplast PA205	PROMOPACK (Italie)

* : Taux de monomère résiduel en ppm : 1,0 max (ASTM D3747)

R (plastifiant) : $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$

II.2. Préparation des plaques

Les plaques ont été réalisées selon les proportions indiquées dans le tableau 2 La résine et les additifs sont introduits dans un mélangeur à deux cylindres rotatifs, chauffés à 180°C, tournant en sens inverse. Le mélange gélifié est ensuite placé entre deux plateaux à 150°C sous une pression de 12 bars pendant 15 minutes afin d'obtenir l'épaisseur désirée (2mm environ).

II.3. Mode opératoire des essais de migration

Une fois les plaques réalisées, il a été procédé à la découpe des pastilles destinées à subir les essais de migration. Ces pastilles ont une

épaisseur de 2mm, un diamètre de 19mm et leur masse varie entre 0,5 et 0,6 mg.

Les essais de migration ont été effectués en immergeant 10 pastilles dans 100 ml de milieu simulateur d'aliments. Un prélèvement d'échantillon ainsi que 10 ml de liquide simulateur est réalisé quotidiennement pendant 12 jours. A noter que les pastilles sont essuyées puis pesées après chaque prélèvement.

Lors de ces essais, nous avons travaillé à deux températures 25 et 45°C, avec quatre milieux simulateurs différents qui sont l'huile de tournesol commerciale fournie par l'ENCG, l'acide acétique à 3%, l'éthanol à 15% et l'eau distillée. A noter que ces essais ont été réalisés avec et sans agitation.

Ainsi, il a été possible d'étudier l'effet de la température, celui de la nature du milieu simulateur, du temps de contact ainsi que celui de l'effet de l'agitation sur le phénomène de migration .

Tableau 2. Composition des différentes formulations réalisées.

Produits	Composition (% en poids)				
	F00	F30	F40	F50	F60
PVC	100	100	100	100	100
Fairplast PA205	3	3	3	3	3
Lubrifiant interne	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
Lubrifiant externe	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Stabilisant Irgastab	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Plastifiant	0	30	40	50	60

Les teneurs sont exprimées pour 100g de PVC.

II.4. Appareillages et méthodes d'analyse

II.4.1. La chromatographie en phase gazeuse

- L'appareil utilisé est de marque Philips PYE Unicam 304 avec un détecteur à ionisation de flamme
- La colonne est de type OV1 avec une longueur de 1,5 m et un diamètre de 4 mm, la phase stationnaire est de la gomme de silicone.
- Le gaz vecteur est l'azote.
- L'intégrateur est de marque Philips PYE Unicam PU4810.

Nous avons opéré aux températures suivantes :

- Température de la colonne : $T_c = 280\text{ }^\circ\text{C}$
- Température du détecteur : $T_d = 300\text{ }^\circ\text{C}$
- Température de l'injecteur : $T_{inj} = 300\text{ }^\circ\text{C}$

Le débit du gaz vecteur a été fixé à 20,5 ml/min alors que la quantité d'échantillon injecté pour chaque essai est de 3µl.

II.4.2. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le spectrophotomètre utilisé est de marque PHILIPS PU9800 relié à un ordinateur du même constructeur (Philips P3202) par l'intermédiaire duquel les différents traitements informatiques ont été réalisés.

Nous avons eu recours également à une presse de marque SPECAC couplée à une pompe de marque Alcatel pour la préparation des pastilles de KBr sous une pression de 10 bars.

L'analyse infrarouge a été faite sur les échantillons liquides prélevés (huile, ethanol, acide et eau distillée) et également sur les pastilles en PVC ayant subi les essais de migration .

II.4.3. La spectrométrie d'absorption atomique

Le spectromètre utilisé est de marque PHILIPS PYE UNICAM SP6. Pour la minéralisation des échantillons d'huile, nous avons eu recours à l'utilisation d'un bain de sable ainsi que de plusieurs creusets en porcelaine. Nous avons analysé les prélèvements d'huile ayant été en contact avec des pastilles de PVC relatives à la formulation F5 à divers temps de contact (3,8,10 et 12 jours). La minéralisation des échantillons a été réalisée de la manière suivante : 10 ml d'échantillon sont introduits dans un creuset en porcelaine. On y ajoute en suite 1ml d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4) puis on procède au chauffage du creuset dans un four à $600\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 heures. C'est la calcination sèche. Enfin , les cendres blanches sont récupérées dans une fiole de 100ml avec de l'eau bidistillée. Une fois que l'échantillon est prêt, on en prélève 2ml pour l'analyse. La lecture de la teneur des différents éléments détectés se fait en absorbance. La concentration en mg/l est obtenue après avoir établi la courbe d'étalonnage.

II.4.4. L'analyse enthalpique différentielle à Balayage (DSC)

L'appareil utilisé est de marque Dupont DSC 910 relié à un terminal de type Thermal analysis 210 TA. Nous avons travaillé dans la plage de températures comprise entre $5\text{ }^\circ\text{C}$ et $110\text{ }^\circ\text{C}$. La vitesse de chauffe a été fixée à

10°C/mn .Les essais ont été réalisés sous atmosphère inerte (N₂).

III. RESULTATS ET INTERPRETATIONS

III.1. Etude préliminaire de la migration basée sur la variation de masse

L'évolution du taux de variation de la masse des éprouvette ($(m_0 - m_t) / m_0$) en fonction du temps de contact (en heures) a été suivie. m_0 représente la masse de la pastille avant immersion dans le milieu simulateur d'aliment et m_t représente la masse de la pastille prélevée au temps t après essuyage. L'intérêt de suivre l'évolution de ce rapport réside dans le fait que s'il y a diminution on peut parler alors d'un gain de masse qui laisse supposer qu'il y a eu pénétration du liquide simulateur dans la pastille de PVC. L'augmentation de ce taux est synonyme de la diminution de m_t (au bout d'un temps t la pastille aura perdu du poids); ceci s'expliquera alors par le passage d'une certaine quantité d'additifs du polymère vers le milieu simulateur d'aliment.

La figures 1,2,3 et 4 représentent, respectivement, les effets de la température, de l'agitation, de la nature du milieu simulateur ainsi que de la concentration initiale en plastifiant sur le taux de variation de la masse des éprouvettes.

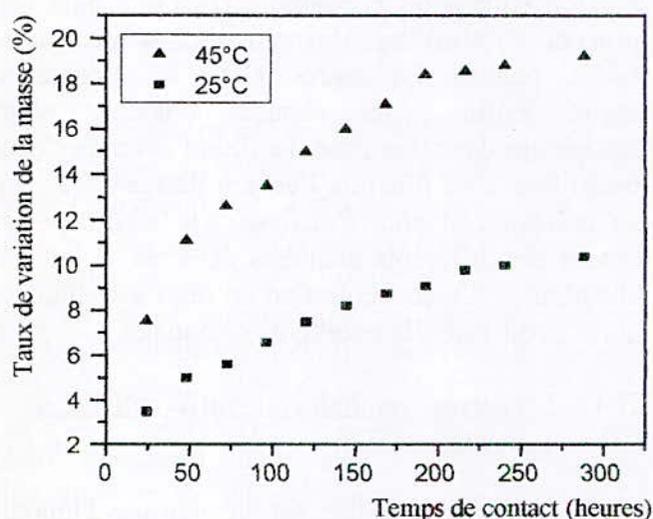


Figure 1. Effet de la température sur le taux de variation de masse des éprouvette la formulation F60 dans l'huile de tournesol.

On remarque que l'allure de toutes ces courbes est croissante ce qui signifie que les pastilles ont subi une perte de masse qui ne peut s'expliquer que par la migration des différents additifs. La cinétique d'augmentation est bien plus prononcée à 45°C comparativement à celle que l'on observe à 25°C (figure1). Cela confirme que la température constitue un facteur favorisant les phénomènes d'interaction entre les pastilles et le liquide.

La figure 2 permet de remarquer que l'écart entre les deux courbes avec et sans agitation n'est pas très important comparativement à celui observé sur l'effet de la température.

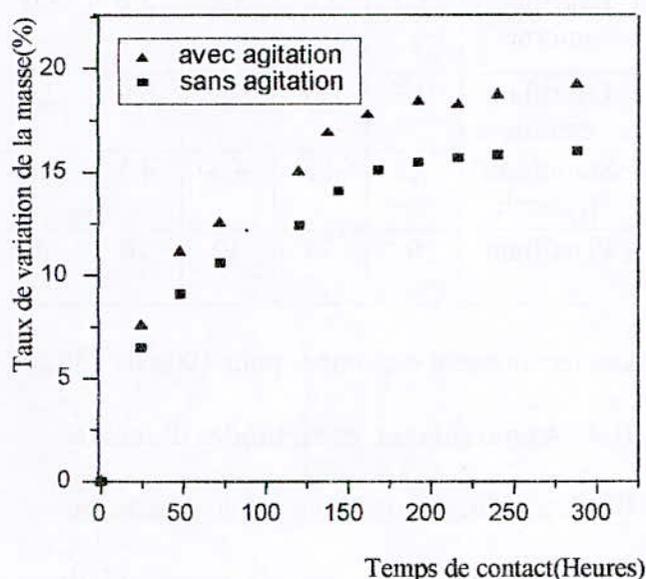


Figure 2. Effet de l'agitation sur le taux de variation de la masse des éprouvettes de la formulation F60 en contact avec l'huile de tournesol à 45°C.

En observant les courbes de la figure 3, il paraît évident que pour l'acide, l'éthanol et l'eau distillée le taux de variation de la masse des éprouvettes varie faiblement à la différence de ce que l'on peut observer pour l'huile de tournesol qui se distingue par une croissance franche et rapide dénotant ainsi l'existence d'une importante perte de masse des pastilles.

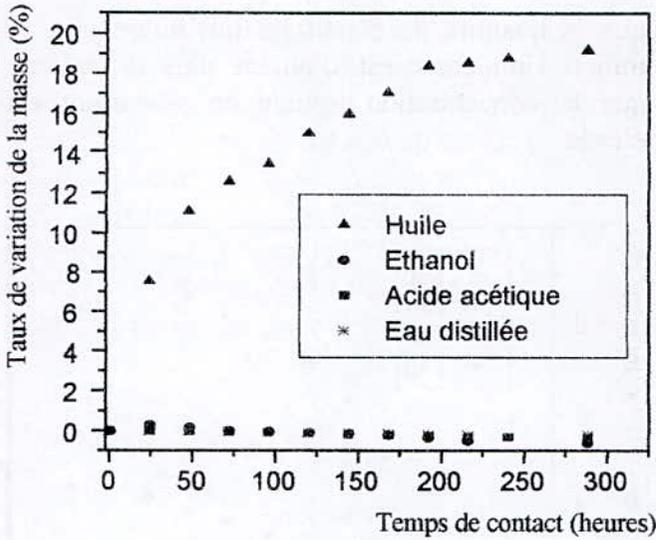


Figure 3 . Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de variation de la masse des poutvettes de la formulation F60 en contact avec l'huile de tournesol 45 °C avec agitation.

La figure 4 permet de remarquer que plus la teneur en DEHP est importante plus l'augmentation du rapport (synonyme de perte de masse) est grande.

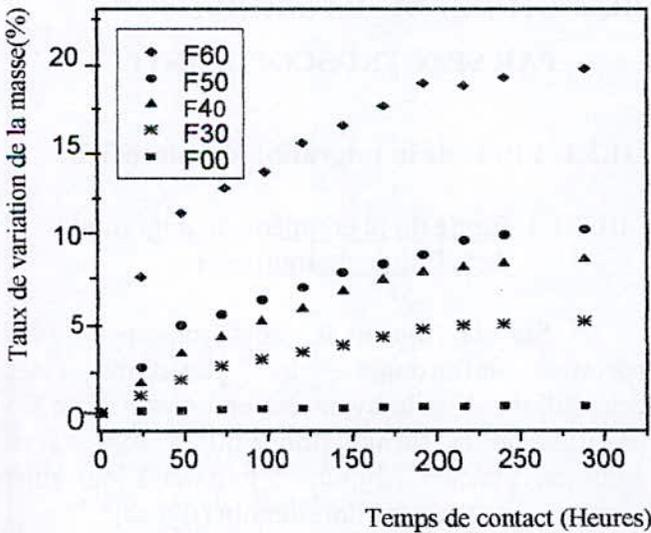


Figure 4 . Effet de la concentration initiale en plastifiant sur le taux de variation de la masse des éprouvettes en contact avec l'huile de tournesol à 45°C avec agitation

III.2. Etude de la migration spécifique du plastifiant par chromatographie en phase gazeuse

Les figures 5, 6, 7 et 8 représentent, respectivement, les effets de la température, de l'agitation, de la nature du milieu simulateur ainsi que de la concentration initiale en plastifiant sur le taux de migration du DEHP

La figure 5 permet de remarquer clairement qu'à 45°C, les taux de migration du DEHP sont bien plus importants comparativement à ceux obtenus à 25 °C.

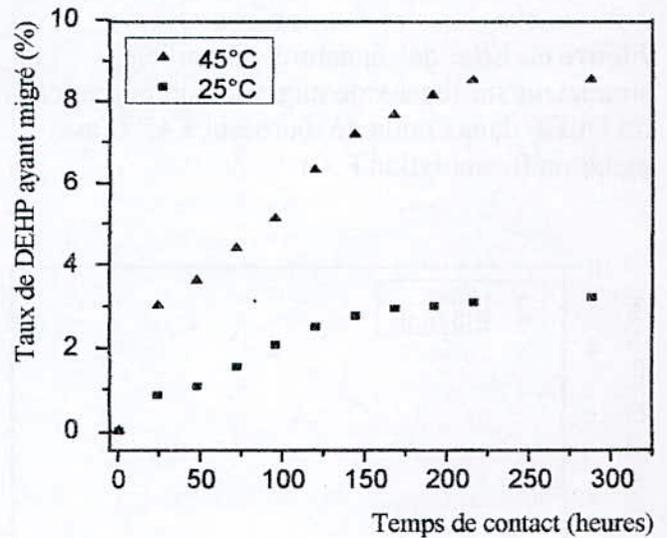


Figure 5 . Effet de la température sur le taux de migration du DEHP dans l'huile de tournesol avec agitation (formulation F60).

D'après la figure 6, il paraît évident que l'agitation favorise le phénomène de migration. Ceci peut s'expliquer par le fait que sous l'effet de ce facteur, l'interface entre le milieu simulateur et la pastille est continuellement renouvelée, ce qui contribue à maintenir un gradient de concentration du plastifiant.

Par ailleurs, on peut observer que les taux de migration dans l'huile sont beaucoup plus importants que ceux obtenus dans l'éthanol (figure 7).

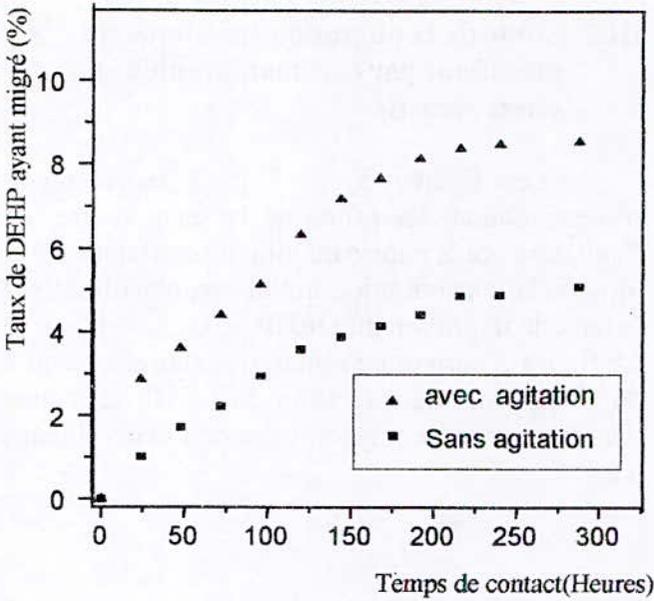


Figure 6. Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de migration du migration du DEHP dans l'huile de tournesol à 45°C avec agitation (formulation F60).

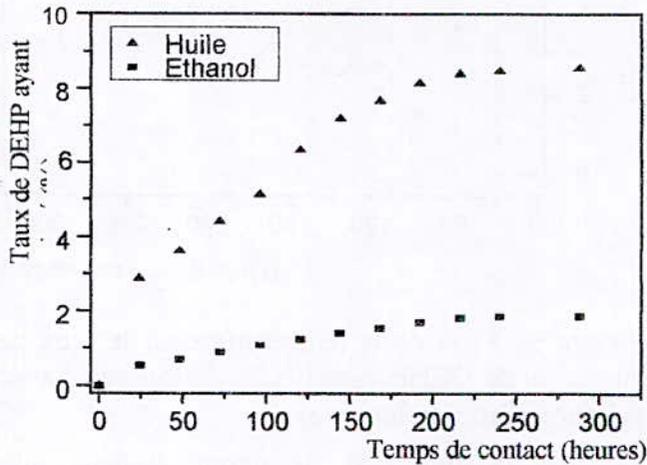


Figure 7. Effet de la nature du milieu simulateur sur le taux de migration du DEHP dans l'huile de tournesol à 45°C avec agitation (formulation F60).

que la quantité de plastifiant qui migre vers le milieu simulateur est d'autant plus importante que la concentration initiale en plastifiant est élevée.

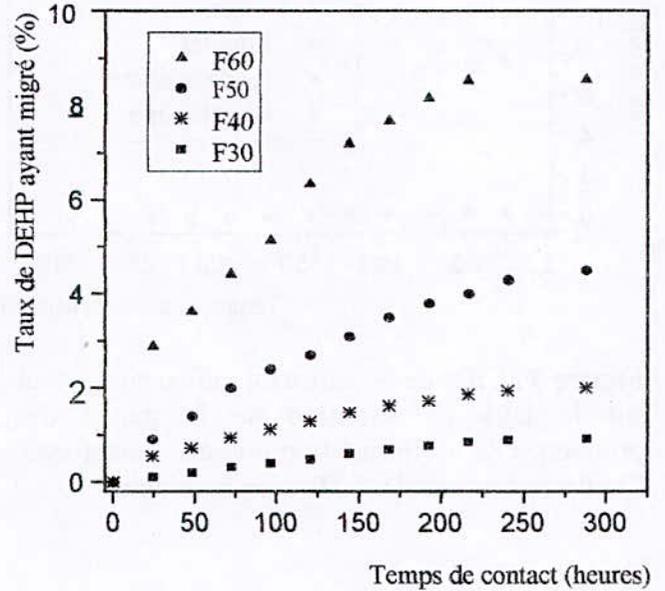


Figure 8. Effet de la concentration initiale en plastifiant sur le taux de migration DEHP dans l'huile de tournesol à 45°C avec agitation.

III. 3. ETUDE DE LA MIGRATION PAR SPECTROSCOPIE IRTF

III.3.1. Etude de la migration du plastifiant

III.3.1.1. Etude du phénomène de migration dans l'huile de tournesol

Sur la figure 9, sont superposés les spectres infrarouges du plastifiant, des échantillons d'huile ayant été en contact avec les pastilles de la formulation F60, à 45°C avec agitation, pendant 12 jours, 5 jours et 1 jour ainsi que celui de l'échantillon témoin (0 jour). On note que la plupart des bandes du plastifiant se situent pratiquement dans les mêmes régions que le échantillons d'huile.

la figure 8 établit de façon évidente l'influence du taux de plastifiant sur le phénomène migratoire. En effet, il s'avère

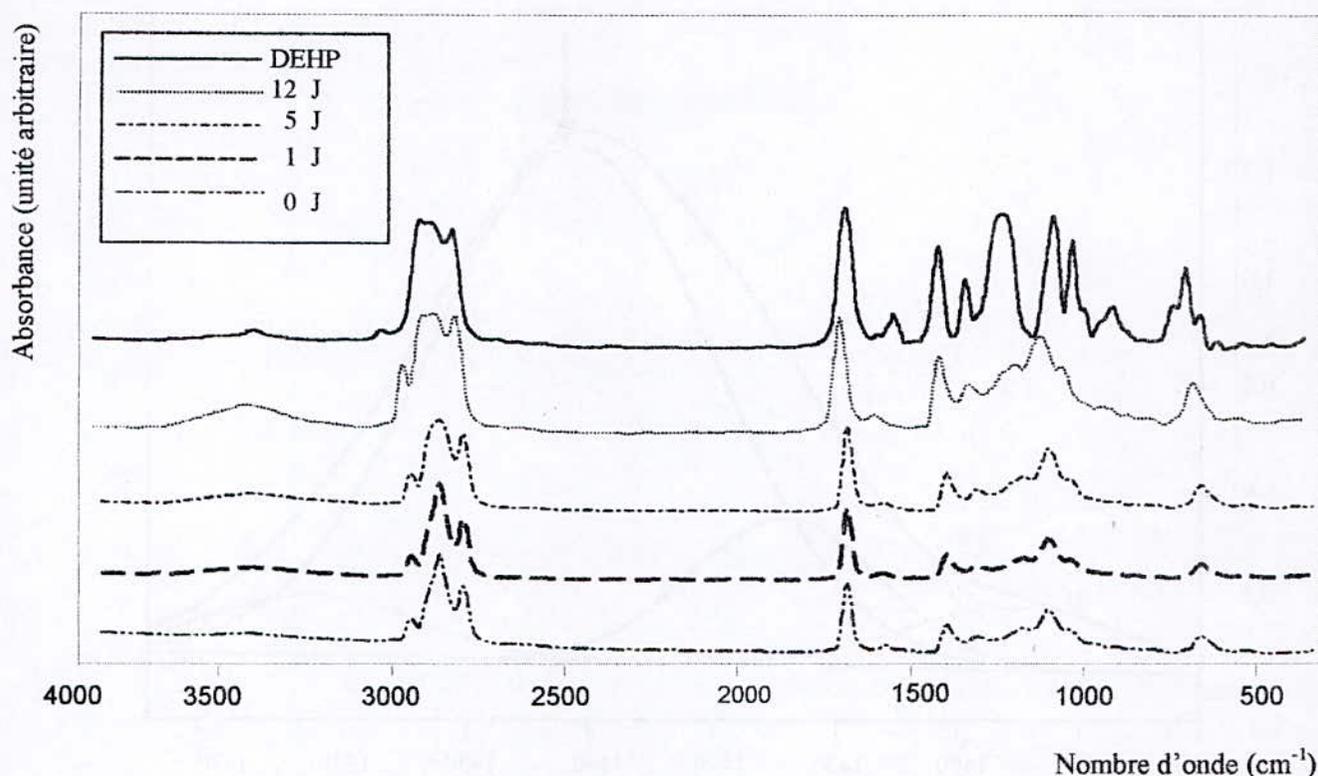


Figure 9. Spectres globaux du plastifiant et des échantillons d'huile prélevés au bout de différents temps de contact en jours (J) dans le cas de la formulation F60 à 45°C avec agitation.

En zoomant dans la région comprise entre 1420 et 1500 cm^{-1} , nous pouvons observer l'évolution de la bande localisée à 1457 cm^{-1} . Cette même bande existe dans le spectre du plastifiant. La figure 10, nous permet, en effet de constater que l'intensité de cette bande augmente en fonction du temps de contact entre les pastilles de PVC et l'huile de tournesol

Par ailleurs, nous pouvons remarquer que le maximum de la bande du plastifiant ne coïncide pas exactement avec ceux des échantillons d'huile de tournesol. En faisant la déconvolution de cette bande avec un logiciel approprié (Gramms), nous obtenons à ce moment une autre bande masquée auparavant et qui coïncide parfaitement avec celle du milieu simulateur (Figure 11 bande indiquée par une flèche).

A la lumière de cet exemple, on peut conclure que la mise en évidence du phénomène migratoire du plastifiant vers le milieu simulateur

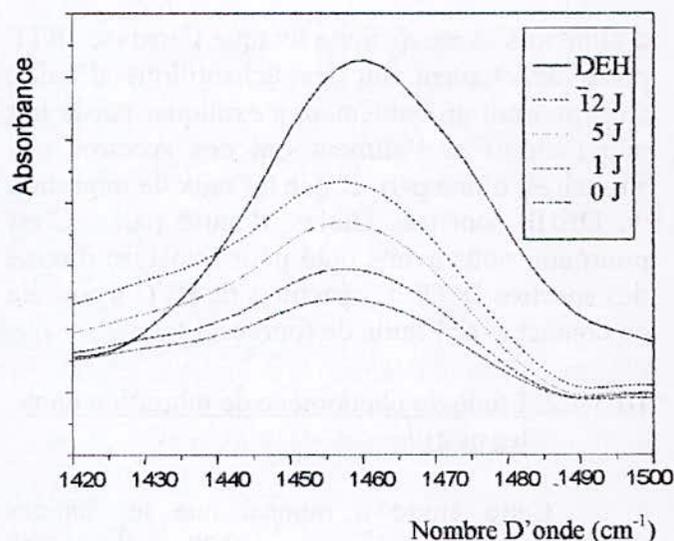


Figure 10. Zoom de la figure 9 entre 1420 et 1500 cm^{-1} .

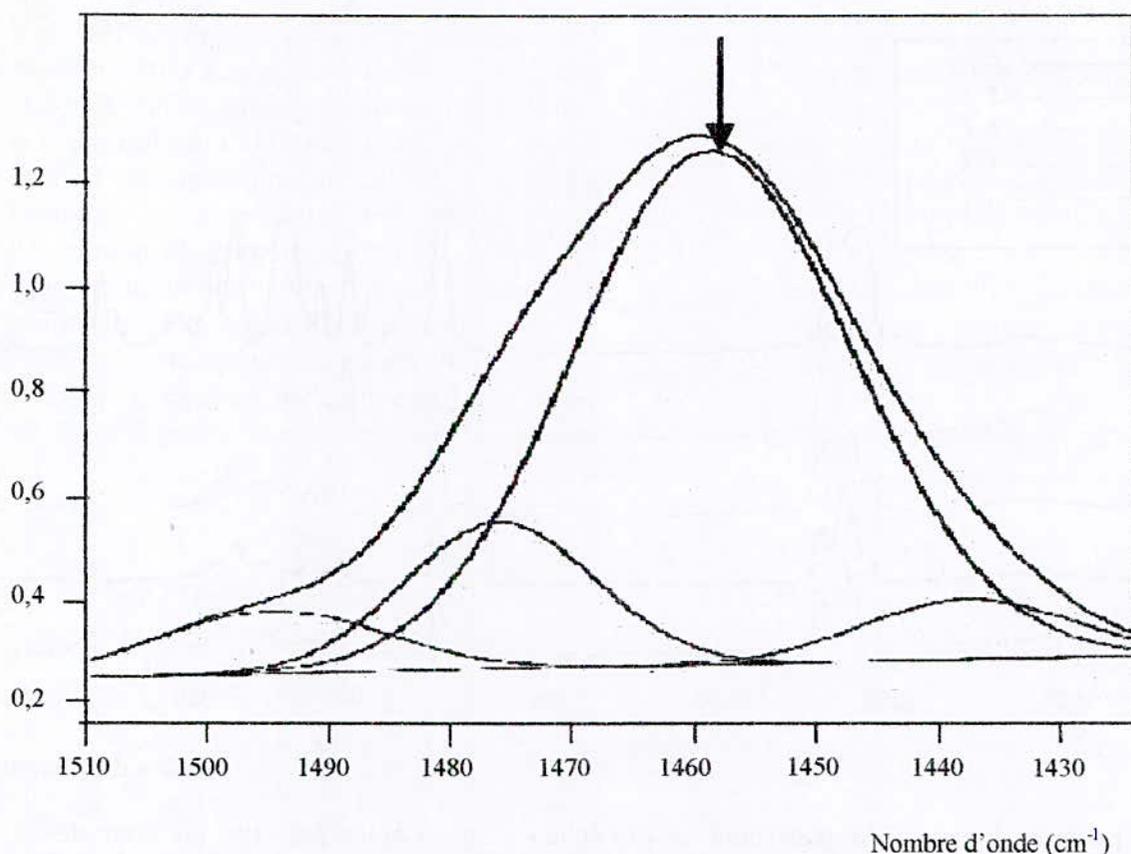


Figure 11: Zoom de la figure 10 entre 1420 et 1500 cm^{-1} après déconvolution de l'échantillon prélevé au bout de 12 jours.

d'aliment s'avère difficile lorsque l'analyse IRTF porte directement sur les échantillons d'huile. Ceci pourrait probablement s'expliquer par le fait que l'additif et l'aliment ont des spectres très similaires, d'une part, et que les taux de migration du DEHP sont très faibles, d'autre part. C'est pourquoi, nous avons opté pour l'analyse directe des spectres IRTF des pastilles de PVC ayant été en contact avec l'huile de tournesol.

III.3.1.2. Etude du phénomène de migration dans les pastilles

Cette étude a montré que les bandes localisées à 1585 cm^{-1} , 1128 cm^{-1} et 742 cm^{-1} , caractéristiques du plastifiant, diminuent en fonction du temps de contact. Ceci montre clairement que le DEHP a migré du PVC vers l'huile de tournesol (figure 12).

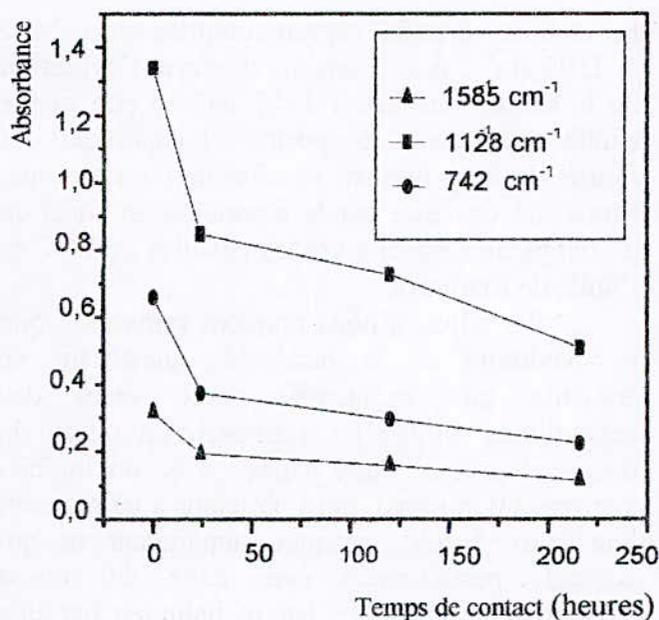


Figure 12: Variation de l'absorbance des bandes caractéristiques du plastifiant en fonction du temps de contact avec l'huile de tournesol dans le cas de la formulation F60 à 45°C avec agitation.

III.3.2. Etude de la migration du stabilisant et des lubrifiants

La superposition des spectres du stabilisant thermique et des lubrifiants à ceux des échantillons d'huile prélevés à différents temps n'a pas permis de mettre en évidence leur migration éventuelle ; ce qui est probablement lié à leurs faibles teneurs respectives dans les formulations considérées.

III.4. Etude de la migration par spectrométrie d'absorbion atomique

En analysant les résultats présentés dans le tableau 3, il paraît clair que la concentration des divers élément dosés augmente en fonction du temps de contact entre l'huile de tournesol et les pastilles de PVC. La présence de l'étain par exemple peut être attribuée à la migration du stabilisant qui est un mercaptide d'étain. Quant aux autres, ils proviennent comme nous pouvons le voir des autres additifs comme le plastifiant ou les deux lubrifiants. Certains éléments peuvent également provenir des réservoirs métalliques dans lesquels l'huile est conditionnée en fin de raffinage.

Tableau 3. Éléments détectés dans les échantillons d'huile en fonction du temps (F50).

Teneur mg/l	[Cu]	[Ca]	[Fe]	[Zn]	[Pb]	[Sn]	[Cd]	[Ni]
DEHP	Nd	8,5	Nd	Nd	Nd	Nd	2,6	Nd
stabilisant	Nd	4,3	Nd	Nd	Nd	788,6	Nd	4,7
LoxiolG78	31,1	46	Nd	28,2	44,8	21,3	Nd	Nd
Loxiol GH4	18	21,6	3	6,2	21,1	Nd	4,1	Nd
blanc	6	Nd	4,2	2,1	Nd	Nd	3,5	1,1
3 jours	32	50	Nd	9,2	10,5	395	Nd	Nd
8 jours	34,5	60	Nd	12,6	15,5	465	Nd	Nd
10 jours	39	90,3	4,6	16	22,5	485	Nd	Nd
12 jours	44,5	97,5	5,4	18,1	32	650,5	3,8	Nd

ND : non détecté.

III.5. Etude de la migration par analyse enthalpique différentielle

Il a été procédé à l'analyse de quatre échantillons comportant respectivement 0, 10, 20 et 30% de plastifiant en vue de déterminer leur température de transition vitreuse (Tg). Les résultats sont reportés sur le tableau 4. Ils montrent que l'addition de taux croissants de DEHP permet d'abaisser la température de transition vitreuse.

Nous avons également analysé trois échantillons contenant 30% de plastifiant et ayant été immergés dans l'huile de tournesol à 45°C avec agitation pendant 0 j, 4 j et 10 j. Les résultats ont été rassemblés dans le tableau 5. Ils montrent une augmentation de Tg en fonction du temps de contact avec l'huile. Il en ressort que les échantillons ayant subi les essais ont connu une perte de plastifiant au cours de la mise en contact avec l'huile. Il y a donc eu migration.

Tableau 4. Valeurs de la Tg pour différents taux de plastifiant.

Echantillons	Tg (°C)
PVC brut	81,00
0% de DEHP	69,39
10% de DEHP	53,50
20% de DEHP	33,29
30% de DEHP	15,35

Tableau 5. Valeurs de la Tg pour différents temps de contact avec l'huile.

Echantillon	Tg(°C)
0 jour	15,35
4 jours	26,21
10 jours	48,54

IV. CONCLUSION

A la lumière de tous les résultats que nous avons obtenus, nous pouvons formuler les conclusions suivantes :

- Le phénomène de migration a bel et bien eu lieu et a été mis en évidence par les différentes techniques d'analyse utilisées.
- Il ressort aussi que certaines de ces techniques ont été plus sensibles que d'autres. A titre d'exemple, la CPG s'est avérée être plus efficace en terme de détection du plastifiant, contrairement à la spectroscopie IRTF, pour laquelle des difficultés de détection et d'identification ont été rencontrées.

Le fait que la migration des additifs influe sur la température de transition vitreuse constitue un résultat original et ouvre le champ à d'autres investigations visant à déterminer le taux de migration des additifs à partir du pourcentage de diminution de la Tg.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. **M.R. Kamal & B. Huang**, « Handbook of polymer degradation » M. Dekker, New-York (1992).
- [2]. **A. Dobraczinski, M. Piperaud, J. P. Trotignon & J. Verdu**, « Les matières Plastiques- structures, propriétés, mise en œuvre, normes », Editions de l'usine nouvelle, Paris (1982)
- [3]. **C. Durand**, « Généralités sur la perméabilité aux arômes », Ind. Alim. Agr. n°4, pp 211-215, Avril 1996.
- [4]. **S. Brun**, « Les matériaux en contact avec les aliments », Colloque national, Technique et documentation, pp 87-102, Lavoisier, Paris (1983).
- [5]. **F. Lox & B. Pascat**, « L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation » Technique et documentation, pp 57-97, Paris (1989).
- [6]. **M. Rubber & R. Fray**, « Identification of migratable substances in recycled high density polyethylene collected from house hold waste », Journ. High. Resol. Chromatogr, vol 20, pp 427- 430, August 1997.
- [7]. **M.H.W. Morelli- Cardoso, D. Tabak, J. N. Cardoso & A.S. Pereira**, « Application of Capillary gaz chromatography to the determination of ethylene glycol migration from PET bottles in Brazil », Journ. High. Resol. Chromatogr, vol 20 pp 183-185, March 97.
- [8]. **V. Komolprasert, A.R. Lawson & T. H. Begley**, « Migration of residual contaminant from secondary recycled poly (ethylene terephthalate) into food simulating solvents, aqueous, ethanol and heptane », Food Additives and Contaminants, vol 14, n°5, pp 491-498 (1997).
- [9]. **D. Gavril & G. Karaiskakis**, « Interaction studies of vinylchloride with liquid foods by gaz chromatography », Chromatographia, vol 47, n° 1/2, pp 63-71 (1998).
- [10]. **J. Cooper & P.A. Tice**, « Migration studies of fatty acid amid slip additives from plastics into food simulant », Food Additives and Contaminants, vol 12, n° 2, Pp235-244, (1995).

- [11]. **N. Laoufi**, « Etude de la migration du DEHP du PVC plastifié vers certains solvants et huiles végétales », Thèse de Magister, Université des sciences et de la Technologie Houari Boumediène, Alger (1998).
- [12]. **W.M.N. Ratnayake & G. Pelletier**, « Methyl esters from a partially hydrogenated vegetable oil is a better infrared external standard than methyl elaidate for the measurement of total trans content », *JAOCS*, vol 73, n°9, pp 124-131, (1996).
- [13]. **J.H. Petersen, E.T. Naamansen & P.A. Nielsen**, « PVC cling film contact with cheese: health aspects related to global migration and specific migration of DEHA » *Food Additives and Contaminants*, vol 12, n°2, pp 245-253 (1995).
- [14]. **M.D. Guillén & N. Cabo**, « Infrared spectroscopy in the study of edible oils and fats » *Journ. Sci. Agric*, n°75, pp 1-11 (1997).
- [15]. **M. Safar, D. Bertrand, P. Robert, M.F. Devaux & C. Gerot**, « Characterization of edible oils, butters and margarines by Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance », *J. Am. Oil. Chem. Soc*, vol 4, n°71, pp 371-377 (1994).
- [16]. **C. Oriol**, « Phénomènes de migration des additifs des films alimentaires à base de poly-chlorure de vinyle », Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon (1997).
- [17]. **C. Zeddou**, « Etude de la migration spécifique des constituants des emballages de PVC dans différents milieux simulateurs d'aliments », Thèse de magister en cours, Ecole Nationale Polytechnique, Alger.
- [18]. **S. Souag**, « Etude de la migration globale des constituants des emballages à base de PVC dans différents milieux simulateurs d'aliments », Thèse de magister en cours, Ecole Nationale Polytechnique, Alger.

Remerciements :

Ce travail a été réalisé dans les laboratoires suivants :

- Laboratoire de chimie de l'ENICAB de Gué de Constantine.
- Laboratoire des polymères du CERHYD de Dar El Beida.
- Laboratoires de l'UER de chimie appliquée de l'école Militaire Polytechnique de Bordj El Bahri,

Les auteurs tiennent à remercier le personnel pour toutes les facilités accordées.

THESES DE DOCTORAT D'ETAT 1999 :

Génie Chimique

1. **AHMED ZAÏD Toudert (08/02)** D.T: M. CHITOUR C.E. – Pr
« Contribution à l'étude de la sulfonation d'hydrocarbures dans les réacteurs à film. Optimisation de la formulation de détergents »
2. **BEN YOUSSEF El-Hadi (03/11)** D.T: M. BELABBES R. – Pr
« Développement des procédés d'extraction des essences de Coriandre et de Nigelle. Etude de leurs processus et applications »
3. **BOUTEKEDJIRET Chahrazad (01/12)** D.T: M. BELABBES R. – Pr
« Etude des procédés d'extraction appliqués à la récupération des essences de Romarin. Transfert de matière et modélisation »
4. **SOUAHI Fatiha (29/12)** D.T: M. CHITOUR C.E. – Pr
« Contribution à l'étude physico-chimique des pétroles bruts et des fractions pétrolières. Comparaison des méthodes expérimentales et numériques »

MEMOIRES DE MAGISTER

Génie de l'Environnement

1. **HALET Farid (24/06/98)** D.T: M. MAMERI N. – M.C.
« Traitement des rejets liquides d'huilerie par infiltration »
2. **OUSSEDIK Salim Mebrouk (30/06/98)** D.T: M. MAMERI N. – M.C.
« Amélioration de l'ultrafiltration par promoteur de turbulence couplé à un champ électrique »
3. **KEBBOUCHE Salima (04/07/98)** D.T: Mme MAMERI D. – C.C.
« Valorisation du lactosérum par la production de protéines d'organismes unicellulaires à partir de levures locales »
4. **BOUSHAKI Mohamed (22/12/98)** D.T: M. KERBACHI Rabah – Pr
« Déshuilage des plans d'eau par un dispositif à tambour oléophile hydrophobe- Cas de la raffinerie d'Alger »
5. **GANNA Mohamed Lamine (25/06/98)** D.T: M. MAMERI N. – M.C.
« Corrosion bactérienne – Etude de la corrosivité des souches de bactéries sulfato-réductrices et leurs inhibitions par bactéries antagonistes »
6. **HAMDACHE Farida (20/09/99)** D.T: M. MAMERI N. – Pr
« Hydrolyse enzymatique des grignons d'olive »
7. **OUAZENE Naïma (25/10/99)** D.T: Mme BELHANECHÉ N. – M.C.
« Etude de l'influence de polluants atmosphériques sur le vieillissement du P.V.C. rigide utilisé dans le domaine du bâtiment »
8. **CHERIF Baya Lamia (07/11/99)** D.T: M. MAMERI N. – Pr
Mme ARDJOUN F.Z. - Pr (H.C.A.) -
M. ARDJOUN M. – Dr (H.C.A.)
« Dosage des cytokines par méthode Elisa. Intérêt et application en biologie chimique »

Génie Industriel

1. **SLIMANI MERIEM (04/07/98)** D.T: Mme BELMOKHTAR O. – M.C.
« Approche méthodologique pour la planification de réseaux de données. Application : Extension du réseau D.Z.Pac »

Génie Chimique

1. **BENMAZA Kamel (22/12/99)** D.T: M. CHITOUR C.E. – Pr
« Contribution à l'étude de la sulfonation des hydrocarbures. Modélisation du réacteur à film tombant »

Abonnements - diffusion

Dans le cadre de la diffusion de ses résultats de recherche, l'E.N.P produit depuis 1986, une revue scientifique intitulée «Algerian Journal Of Technology» (AJOT).

Plusieurs formules d'abonnement à cette revue sont disponibles :

1- **Abonnement Annuel** (2 numéros d'une série – Frais d'envoi inclus-)

Algérie : 1000 DA.

Etranger : 400 FF

2- **Collection Complète** de la revue depuis 1986 (Volume 1 à 14 des trois séries) (Voir Appel aux Sponsors)
(Compte tenu des disponibilités)

Algérie : 10.000 DA.

Etranger : 4000 FF

3- **Abonnement de Soutien** à la revue avec des commandes en 3 exemplaires ou plus.

4- **Echanges** avec d'autres établissements et centres de recherche conformément à la circulaire N° 17/50 du 13/05/1998 du Secrétaire Général du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique .

Pour vous abonner à l'A.J.O.T, il vous suffit de remplir le bon de commande ci-joint accompagné d'un chèque libellé.

□ Au nom de la Société Algérienne de Technologie (S.A.T) société savante à but non lucratif (Agrément N° 38 du 14 juin 1995 (MICREA) conformément à la loi 90/91).

Compte BADR : Hacem Badi 635.200.000.586/78

Adresser vos commandes à Monsieur -C- Larbes – Responsable de la diffusion et des abonnements, en précisant la nature de celle – ci (Abonnement annuel, de soutien, d'échange etc...) accompagnée des modalités de règlement correspondantes ainsi que l'adresse à laquelle doit se faire l'envoi.

Je désire souscrire un abonnement annuel à L'Algerian Journal Of Technology

NOM

ADRESSE

Formule d'abonnement retenue* : A S C E

Signature

*- Rayer la mention inutile

A Annuel

S Soutien

C Collection complète E Echange

Appel aux sponsors

La revue AJOT existe depuis 1986, avec l'ambition de la sortie d'un volume par an, à raison d'un numéro par semestre. Les différentes filières technologiques sont regroupées sous trois séries en l'occurrence :

- Série A** : Pour la Mécanique et couvre le Génie Civil, la Mécanique, l'Energétique, L'Hydraulique, les Mines, le Génie des Matériaux,...
- Série B** : Pour l'Electronique, l'Automatique, le Génie Electrique, l'Informatique,...
- Série C** : Pour le Génie Chimique, le Génie de l'environnement, le Génie industriel, le Génie des Procédés,...

Afin de pouvoir améliorer la qualité de la revue AJOT dans sa présentation, dans son contenu et dans sa diffusion la plus large possible, d'autres ressources de financement que la ligne budgétaire accordée à l'ENP à cet effet lui sont nécessaires.

Pour cette raison la revue AJOT fait appel aux sponsors éventuels intéressés. Le sponsoring peut se faire soit directement par des dons (50 000.00 DA minimum) soit par abonnement de 50 exemplaires d'un numéro au minimum.

Les sponsors, s'ils le demandent, leur sigle commerciale figurera en bonne place dans la revue.

Pour avoir d'autres informations, ou explications à ce sujet, contacter le responsable de la publicité et du sponsoring de la revue M. M. Bouabdallah, qui se chargera de les fournir avec plaisir, à l'adresse ci-dessous :

Ecole Nationale Polytechnique
B.P .N° .182 , Hassan Badi El - Harrach, 16200 , Alger, Algérie
Tel : (213) (0) 21 52 59 29 ou 52 53 01/03 ou 52 14 94
Fax : (213) (0) 21 52 29 73
e-mail : mbouabdallah@hotmail.com

RECOMMENDATION TO AUTHORS

The Algerian journal of technology (AJOT) magazine publishes original articles of researches fitting scientific and technologic dimension. Theory, design, applications and development are greatly taken in to account by type subjects dealt with by the issues A, B, and C for the contribution, they appear as following :

1. By articles presenting a meaningful and significant supply in research, development in application of concepts. (Less than 20 pages)
2. By technical notes and short correspondences commenting or correcting type earlier published articles (Not more than 10 pages)
3. By syntheses or monographs (Less than 20 pages)
4. By reports of conferences colloquy, symposium and seminars, gathered in a special issue of The AJOT.

The submission of the manuscript means that it has already been protected by a copyright, and not published, or submitted or accepted for publication elsewhere. The manuscript must be written preferably in English. The AJOT does not accept the manuscripts written in Arabic or French unless they exceed 50% of their global content as competition regarded.

The whole manuscripts must be concise at great extent. The editor has the right to refuse the articles which exceed the needed number of pages. In case of acceptance the overstepping will be invoiced on the authors.

A. SUBMISSION PROCEDURE OF MANUSCRIPT

1. All manuscripts should be submitted in 5 complete copies, one of item must be original. This is to facilitate the work for the reading committee.
2. The authors whom their articles are accepted, if not done before, have to give a short biography (Less than 100 words) and two photographs of passport.
3. The manuscripts will be transmitted within 2 copies of the application for publication letter.

The address must be shown on the latter and if possible the phone-number and / or telex / fax, etc. . The director is to be informed about any change or alteration in due time.

B. COPYRIGHT

By its rule of procedure, the AJOT adjudges 50% of its authors' rights to compensate the supply of editors. So the application letter must include the signed convention Of authors' on this procedure.

C. PRESENTATION OF THE MANUSCRIPT

1. The manuscripts must be typewriter in double columns, on white paper of A4 (21.29.1 cm) and on one side only, with a 1.5 cm margin on both side. The magazine is off-printed recto-verso. The characters font are times-roman. The title in 14 pts, the authors names and address in 12 pts and the text in 10 pts.
2. What should be written in the first page
 - The title of the article (without symbols) well condensed.
 - Authors names (in limited number, avoid articles of more than three authors) which should be preceded by their names initials. A slash must mark the name of the authors who will be communicated of any correspondence related to the article.
 - The names and addresses of concerned laboratories.
 - The key words according to norms admitted by the information bank.
 - The summaries in three languages : Arabic, English, and French, in this order - 300 words in maximum for the original articles or synthesis 75 words for technical notes and correspondences. These summaries should not contain equations, references, or notes of acknowledgements.
 - The articles which are exclusively written in English should contain abstracts in Arabic and French.
3. An introduction that indicate the state of the subject and the contribution of the article will be supplied.
4. Indicate, eventually, the advantages, limitations and possible applications at the conclusions.
5. The references should be numbered between brackets []. They must, also, be placed at the end of the article. The references should precise in order the following :
 - The names of all the authors preceded by their last names initials.
 - The title at the article.
 - The abbreviation of the magazine's title. It is a book give the editor's name.
 - The numbers of inclusive pages (or Chapter) after the volume indication, the month and the year.
6. The equations must be numbered in the text in Arabic numbers (between parentheses). Avoid using simultaneous indexes.
7. The references in the text should appear numbered, put between brackets and placed after the name of one or two authors.
8. The list of references should be printed in double spaces at the of text, in the order they given in the text.
9. The nomenclature and the abbreviations must be represented in a glossary at the end of a text and after the list of references.
10. The International System (I.S) has to be used even if a particular practice needs the use of an other system of units. The equivalence in the International System must appear in brackets.
11. The impression of the black colour must be well contrasted (laser impression for example). Avoid computer printers that gives a difficult impression to reproduce.
12. The chosen characters of Times New Roman type must be neither too narrow nor too spindly. The letters and signs must have at least 2 mm of height. Avoid too much bold characters and symbols.
13. As for the titles of paragraphs, use capital letters or bold characters, but not underlined, the titles of alineas must be underlined.
14. All the titles of paragraphs or alineas start too the left margin of the page.
15. The width of columns must be 85 mm. The spacing between columns must be 5 mm. The text should be written in Times New Roman 10 pts. The space between the lines must be 4 mm.

D. CURVES, TABLES AND PHOTOS

1. The authors are asked to submit professional illustration of high quality. The AJOT has not the means to do it.
2. The original drawings should be done with black Chinese ink on white tracing paper. The figures scale must be 7 x 7 cm. It is not possible to insert the figures, tables and photos in the columns. The needed size is limited to 13 x 21 cm. The printing on photograph paper of the illustrations is also possible.
3. The whole subscriptions must be large enough to be legible after the printing.
4. The figures should not be overloaded by legends and text. Give only what is necessary.
5. The figures and tables (charts) must be presented in the text in the desired positions.
6. The numbering of figures and photographs is the same. The tables are numbered apart.
7. All figures and tables must have a title. Their numbering should be dealt with in the increasing order.

E. PRINTING ASIDE

Whenever possible, 30 copies without covers would be printed and given to the authors. In this case the corresponding costs will be paid off immediately after the acceptance of the manuscript according to the estimate of the printer.

F. MAILING OF ARTICLES

The articles and manuscripts comforts to the above recommendation (notes) should be sent to :

Mr. le Directeur de la rédaction de la revue AJOT
Ecole Nationale Polytechnique
B.P. No. 182, Hassan Badi El-Harrach, 16200 Alger, Algérie.
Tel : (213) (0) 21 52 59 29 ou 52 53 01/03 ou 52 14 94 Poste : 252
Télex : 64.147 ENP/DZ
FAX : (213) (0) 21.52.29.73.

Contents/ Sommaire

Avant propos

C-1 Génie Chimique

Pages

- 1- R. DERICHE, E.H. BENYOUCEF, Y.DAHOUN, ET R. BELLABES.
« Potentialité d'extraction à l'Hexane du bois de cèdre de l'Atlas Algerien » 1

C-2 Génie de l'Environnement

- 1- A.NAMANE, A. TYSZKOWSKI.
« Propriétés des courbes de Percée, Cas du système charbon actif-Phénol » 11
- 2- N. BELHANECHÉ-BENSEMRA, A. MECHRAOUI .
« Etude des propriétés des mélanges PVC/ABS » 19
- 3- A. BEDDA, N. BELHANECHÉ-BENSEMRA.
« Etude de la relation structure – propriétés des mélanges PVC-P.M.M.A »
I - Caractérisation physico – chimique 25
II - Caractérisation mécanique 33
- 4- N. BELHANECHÉ-BENSEMRA, M.A.CHABOU .
«Etude de la valorisation de Polyéthylène Basse Densité régénéré
par recyclage mécanique » 39
- 5- N. BELHANECHÉ-BENSEMRA, B. BELAABED .
« Analyse de la dégradation thermique des mélanges PVC/PM.MA.» 50
- 6- N. BELHANECHÉ-BENSEMRA, S.OUAHMED, C.ZEDDAM .
« Analyse du phénomène de migration spécifique d'additifs du PVC
vers différents milieux liquides simulateurs d'aliments » 61

Thesauria 1998/99. 73