

ALGERIAN



J

ournal



O

f

T

echnology

*Chimie
Génie Chimique
Génie des Procédés
Environnement*

*Série
D
Volume 10 - N°1*

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE PUBLICATION

ISSN 1111 - 357 X

1994

ALGERIAN



J

ournal

O

f

T

echnology

*Chimie
Génie Chimique
Génie des Procédés
Environnement*



Série

D

Volume 10 - N° 1

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE PUBLICATION

ISSN 1111 - 357 X

1994

Responsable de la Publication : B. TILIOUINE

Directeur de la Redaction : A. ZERGUERRAS

COMITE DE REDACTION

Serie A

Section Génie-Civil :

P.Y. Bard - LCPC Paris et Univ. J. Fourier - France
E. Flavigny - IMG - EHMG - Grenoble - France
B. Tiliouine - ENP - Alger - Algérie
A. Charif - Université de Batna - Algérie
M. Berrah - ENP - Alger - Algérie

Section Mines :

J.F. Thimus - UCL - Belgique
S. Guerrak - ENP - Alger - Algérie
A. Ait-Yahiatène - ENP - Alger - Algérie
B. Mohamed Aguid - ENP - Alger - Algérie

Section Hydraulique :

P. Foray - INPG - France
C. Thirriot - INPT (ENSEEIH) - Toulouse - France
Y. Zech - UCL - Belgique
M. Besbes - ENIT - Tunis - Tunisie
A. Kettab - ENP - Alger - Algérie

Serie B

Section Electronique, Télécommunications et Informatique

H. Baudran - INPT - Toulouse - France
G. Dubost - Université de Rennes 1 - France
A. Vander Vorst - UCL - Belgique
B. Sansal - USTHB - Alger - Algérie
A. Chekima - ENP - Alger - Algérie
A. Farah - ENP - Alger - Algérie
A. Zerguerras - ENP - Alger - Algérie
M. Benhamadi - Directeur du C.E.R.I.S.T. - Algérie
M. Wrayati - Directeur du Hias - Damas - Syrie
B. Derras - ENP - Alger - Algérie

Section Electrotechnique et Electronique de Puissance

A. Beroual - ENP - Alger - Algérie
M.E.H. Zaim - ENP - Alger - Algérie
A. Boubekeur - ENP - Alger - Algérie
A. Bensenouci - ENP - Alger - Algérie
S. Leulmi - Université de Skikda - Algérie
L. Refoufi - INELEC - Boumerdes - Algérie
M.S. Boucherit - ENP - Algérie
M.O.H. Mahmoudi - ENP - Algérie

Section Intelligence Artificielle

M.E.H. Aggoune - Univ. Washington - Seattle - USA
Z. Haddad - ENP - Alger - Algérie
A. Farah - ENP - Alger - Algérie

Section Automatique, Contrôle et Robotique

N.K. M'Sirdi - LRP Paris 6 - France
F. Boudjemaa - ENP - Alger - Algérie
M.F. Chigara - ENP - Alger - Algérie

M.S. Ait-Cheikh - ENP - Alger - Algérie
A. Zerguerras - ENP - Alger - Algérie
A. Louam - ENP - Alger - Algérie

Section Mécanique et Construction Mécanique

B. Nacib - Université de Constantine - Algérie
S. Rechak - ENP - Alger - Algérie

Section Energétique et Conversion d'Energie

M.A. Ait-Ali - ENP - Alger - Algérie
A. Gahmousse - ENP - Alger - Algérie
B. Benyoucef - Université de Tlemcen - Algérie

Section Génie-Industriel

A. Ouabdesselam - ENP - Alger - Algérie
N. Aboun - ENP - Alger - Algérie
O. Belmokhtar - ENP - Alger - Algérie
H. Bencherif - ENP - Alger - Algérie
Z. Haddad - ENP - Alger - Algérie
L. Kerbache - ESC - Rennes - France
M. Bellag - P.D.G. S.P.A. (ENICAB) - Algérie

Serie C

Section Physique et Génie Physique

T. Mohamed-Brahim - USTHB - Alger - Algérie
A. Bouabdellah - USTHB - Alger - Algérie
M. Benchaala - USTHB - Alger - Algérie
A. Kacher - ENP - Alger - Algérie
T.H. Zerguini - USTHB - Alger - Algérie
F. Menas - ENP - Alger - Algérie

Section Matériaux

M. Bendaoud - USTHB - Alger - Algérie
A. Beroual - ENP - Alger - Algérie

Section Métallurgie

D. Treheux - Ecole Centrale de Lyon - France
B. Bouzabata - Université de Annaba - Alger - Algérie
N. Mesrati - ENP - Alger - Algérie

Serie D

Section Chimie, Génie-Chimique et Génie des Procédés

J.M. Lessière - ENSCV - Montpellier - France
R. Leenaerts - UCL - Belgique
D. Benachour - Université F. Abbas - Sétif - Algérie
R. Belabbes - ENP - Alger - Algérie
S.E. Chitour - ENP - Alger - Algérie

Section Environnement

A. Gaid - USTHB - Alger - Algérie
R. Kerbachi - ENP - Alger - Algérie
A. Amameria - ENP - Alger - Algérie
N. Mameri - ENP - Alger - Algérie

AVANT PROPOS

Dans le numéro 9 de l'A.J.O.T., notre avant propos tentait une mise au point sur les Revues à Caractère Scientifiques et Techniques. Celles-ci étaient et restent encore l'un des meilleurs moyens pour valoriser le travail de recherche et identifier la communauté des chercheurs.

Dans ce numéro 10 de l'A.J.O.T., nous voudrions procéder à une démarche analogue au sujet des Sociétés et Associations Scientifiques et Techniques. Depuis la loi de 1989, autorisant et réglementant les associations, leur nombre ne cesse de croître au point qu'il n'est pas possible d'en dresser un état exhaustif ici, d'autant plus que toutes ne possèdent pas de Revues permettant de suivre leurs activités.

Les associations algériennes de mathématiques (A.M.A.), de chimie (S.A.C.), de physique (A.A.P.), de développement et de la promotion de la Science et de la Technologie (A.D.P.S.T.), de géologie (S.A.S.G.), de microbiologie (S.A.M.), d'Histoire Naturelle (S.A.H.N.), de Mécanique (A.A.M.), etc., programment et développent de nombreuses activités de leur champ respectif. Les conférences et colloques se déroulent chaque année en nombre significatif ; de nouvelles revues Scientifiques et Techniques sont apparues et continuent de paraître, grâce à ce mouvement associatif bénéfique et cela malgré que la situation sociale actuelle soit particulièrement des plus difficiles et peu favorable à sa dynamique. Quant on laisse les algériens sérieux s'organiser par affinité professionnelle, ils travaillent et produisent. Si les débuts s'affirment maladroits quelque fois, ils constituent néanmoins une expérience salvatrice pour corriger rapidement les erreurs.

Une Société moderne ne peut pas se passer des organisations associatives et ce dans la quasi totalité des domaines de la vie active. Les associations à caractère corporatistes introduisent le moins que l'on puisse dire, une déontologie professionnelle, une cohérence intra et inter professionnelle, une réduction des comportements par trop individualistes au profit de ceux faisant jouer la solidarité, la conscience collective et bien d'autres avantages.

Les pouvoirs publics trouvent dans les associations le partenaire social et l'interlocuteur de choix pour mieux organiser et gérer les activités relatives à leurs compétences respectives.

Les associations constituent souvent une force de proposition non négligeable pour les décideurs concernés.

Le secteur des activités technologiques en raison de sa grande diversité n'a pas encore dans le pays sa force de

cohésion, de coordination et d'organisation. A cet effet, nous pensons que le prochain agrément de la Société Algérienne de Technologie, (S.A.T.) sera un moyen pour remédier à ces défaillances du moins en grande partie si ce n'est en totalité.

Est-il admissible aujourd'hui d'avoir des ingénieurs et techniciens de tous profils au chômage ? Alors que les domaines relevant de leur compétence connaissent souvent un déficit de main d'œuvre qualifiée. Les déficits sont accentués quand on s'éloigne des grands centres urbains. Cette situation nourrit bien des problèmes actuels et à venir, pourtant il est possible de la corriger et le plus vite sera le mieux. Que d'exploitations agricoles d'importance ignorent ce que sont les ingénieurs et techniciens agronomes, alors que nombre d'entre eux sont au chômage.

La S.A.T. dans son organisation se veut un espace de concertation et de réflexion pour tous les technologues algériens quelque soit leur filières et qu'ils soient résidents ou non dans le pays. Elle se propose de stimuler la créativité, le dialogue, la compétitivité, la coordination inter-membres et inter-secteurs, le développement dans chacune des branches relevant de sa compétence.

La S.A.T. se fait vocation, à promouvoir et à valoriser la Recherche ; à décloisonner les différents opérateurs économiques pour une meilleure coopération capitaliser et à tirer profit du savoir et du savoir-faire technologiques.

La S.A.T. se propose d'apporter au système éducatif les éclairages nécessaires sur les technologies et sur la société en mutation permanente afin qu'il puisse atteindre avec efficience ses principaux objectifs dont entre autres le plein emploi avec une meilleure adéquation formation emploi.

Aux secteurs à caractère stratégiques, la S.A.T. offrira son concours pour les animer, les préserver et les renforcer.

Pour toutes ces raisons nous ne pouvons qu'encourager et contribuer à la création de la S.A.T. ensemble avec les forces productives et universitaires du pays les plus concernées, et le plus tôt serait préférable.

Ahmed ZERGUERRAS.

Série D

1- A. GAID, S. KADOURI, S. TEMAMI Epuration biologique des eaux usées sur support textile	01
2- A. GAID Evaluation de la quantité de boues dans un filtre biologique	17
3- S. BOUCHTAOUI ZEBOU DJ et R. BELABBES Valorisation de l'essence d'Eucalyptus Globulus d'Algérie	29
4- F. YAGOUR, D. LYAKOV, R. BELABBES Traitement superficiel du verre plat	43
5- M.Y. BOUMGHAR et R. BELABBES Techniques d'extraction appliquées aux espèces forestières. Le cedre analyses chromatographiques de l'extrait	71
6- O. HAOUCHINE OUKALI et R. BELABBES Etude de l'adsorption en phase gazeuse et liquide par les tamis moléculaires 5A de N-Alcanes et d'aromatiques (B.X.T.).	91
7- N. SKANDER, L. GOUAL, S.E. CHITOUR Contribution à l'étude analytique d'un nouveau pétrole brut algérien HRS 262. première partie : étude analytique deuxième partie : calcul des propriétés physiques	109 125
8- F. ATTABI, T. AHMED-ZAID et S.E. CHITOUR Essais de sulfatation en discontinu d'une coupe d'alcools gras Ethoxyles	139
9- R. KERBAOUI M. BOUGHEDAOU La pollution particulaire à Rais-Hamidou - Alger Ampleur et dispersion	149
10- Sélection de colloques	
11- Sélection de livre	
12- Recommandations aux auteurs	

Epuration Biologique des Eaux Usées sur Support Textile

KADOURI S., TEMANI S.,
GAID A.,

Université des Sciences et de la Technologie
Houari Boumediene
Laboratoire de Chimie des Eaux,
BP 139, El Alia, Alger

ملخص :

من هذا الملف نبحت عن تعليج التلوّث بالميكروبات.

النتائج المحصل عليها تبين أن الفاعلية المعالجة تتعلّق بمقدار التلوّث

جادة. نتحصل على أكثر من 60 % من مردود التفاعل من التلوّث .

لما نفعّل بمقدار التلوّث عالية (8 كغ / م³. ي).

Résumé :

Les travaux réalisés au cours de cette étude concernent la faisabilité d'une épuration biologique sur lit immergé constitué d'un matériau-support textile.

Les résultats montrent que la cinétique d'élimination du substrat est d'ordre 1 et que l'efficacité de l'épuration dépend de la charge organique appliquée. Plus de 60% d'élimination de la DCO est obtenue en travaillant à une charge de 8 kg DCO/m³.j. L'effluent traité contient moins de 5 mg/l de MES.

Abstract

In this study, we report the results of biological treatment using fixed-bed fixed-film reactor with textile as media.

The pilot results show that the removal of substrate is approximatively first order and depends of the applied organic loading. More of 60% removal COD is obtained with organic loading from 8 kg COD/m³ day. The treated effluent does not contain more of 5 mg l⁻¹ suspended solids.

I./ Introduction

Le développement important des techniques d'épuration biologique sur support fixé conduisent les chercheurs à améliorer sans cesse les performances de cette technologie, en intervenant notamment sur le support de filtration.

Ces dernières années, de nombreux essais d'épuration sont réalisés sur support textile dont les caractéristiques mécaniques leur permettent de supporter de grandes masses de bactéries.

Le matériau textile, constitué essentiellement de fibres synthétiques est fabriqué, le plus souvent à l'aide de polymères courants : Polypropylène, polyester, polyamide etc...SHERB (SHERB, 1983) utilise des fils formant des boucles suspendues par une tresse centrale, et travaille à des charges volumiques atteignant les 8 kg DBO5/ m3.j. HEGEMANN (HEGEMANN, 1984) a immergé des cubes de mousse poreux en polyuréthane (1 à 2 cm3) dans un bassin de boues activées à une charge de 1,1 kg DBO5/m3.j et a montré que la qualité de l'effluent de sortie est nettement améliorée (DBO5 = 5 mg/l). Il observe également que la décantation des boues est meilleure (Indice de Mohlmann = 142 au lieu de 542) que dans un système conventionnel de boues activées.

Divers travaux entrepris avec des toiles en fibre de verre, de la fourrure synthétique, des modules de fibres de polyéthylène, (ROSENBERG, 1981, PARTOS, 1985, WANNER, 1984) font tous ressortir l'intérêt de ce matériau.

VALENTIS (VALENTIS, 1988) a testé le géotextile ENKAMAT en lit immergé aéré, et montre qu'en travaillant à une charge volumique de 7 kg DCO/m3.j, il obtient des rendements d'épuration de 60 %, pour une durée de fonctionnement de 3-4 jours, en satisfaisant ainsi aux normes de rejet. Il montre que le coefficient de transfert d'O2 en présence de biomasse (K_{1a}) 10°C se situe entre 4 et 6 h⁻¹. La quantité d'O2 consommée par les micro-organismes est de l'ordre de 0,3 à 0,5 kg O2/kg DBO5 éliminée.

Nous nous proposons, au cours de ce travail, d'examiner les possibilités d'amélioration des rendements épuratoires, en intervenant sur les modalités de mise en oeuvre du matériau filtrant disposé dans une colonne immergée.

II- Matériels et méthodes

a) Dispositif expérimental

Les essais sont réalisés dans une colonne immergée à circulation ascendante (fig.1) . La colonne est remplie d'anneaux Rashig entourés de fibre textile dont les caractéristiques sont données sur les tableaux (1 et 2) .

Une pompe péristaltique permet de faire varier le débit d'entrée et alimente en continu la colonne. La composition moyenne de l'eau d'entrée est présentée sur le tableau (3) .

Des prises d'échantillons réalisées le long de la colonne de 0,8 m de hauteur, permettent de suivre l'évolution des différents composés présents dans l'eau à traiter.

L'oxygène nécessaire à la synthèse bactérienne est apporté par un compresseur de laboratoire qui insuffle de l'air directement à l'intérieur de la colonne.

b) Méthodes d'analyses

Tous les réactifs utilisés sont des produits MERCK. Les matières organiques sont dosées , sous forme de DCO, par la méthodes au bichromate (norme AFNOR T 90-101), Les MES et MVS sont obtenues selon les normes AFNOR (NF T90-105) . Les normes AFNOR sont également utilisées pour doser les autres éléments :

Azote ammoniacal	NF T90 - 015
Nitrates	NF T90 - 012
Phosphates	NF T90 - 023
pH	NF T90 - 008

La turbidité de l'effluent traité est obtenue à l'aide d'un turbidimètre (type OSI).

La colonne est préalablementensemencée à l'aide de boues prélevées au niveau des bassins d'activation de la station d'épuration des eaux usées de la ville d'Alger .

Du méthanol (MERCK) est additionné dans l'effluent brut lorsque les essais relatifs à l'étude de l'influence des fortes charges organiques est abordée, permettant ainsi de travailler avec de fortes concentrations en DCO d'entrée tout en maintenant la même vitesse de passage (1 m/h).

Tableau I : Caractéristiques du matériau textile

Nature	: Fibre acrylique (100 %)
diamètre	: 7,7 μm
section circulaire	
poids spécifique	: 1,18 g/cm ³
longueur de la fibre	: 60 mm
porosité	: 98 %
Résistance aux agents chimiques existant habituellement dans l'eau .	
Aucune valeur nutritive.	

Tableau 2 : caractéristiques des anneaux Rashig

diamètre extérieur	: 11 mm
longueur	: 1 mm
indice de vide	: 95 %
aire spécifique	: 110 m ² /m ³

Tableau 3 : Composition moyenne de l'effluent brut

DBO 5	: 190 mg/l
DCO	: 380 mg/l
P-PO ₄ ³⁻	: 10 - 20 mg/l
N-NH ₄ ⁺	: 20 - 40 mg/l
pH	: 7,5 - 8
MES	: 10 - 30 mg/l (effluent préalablement décanté)
Turbidité	: 11 - 22 mg/l
O ₂ dissous:	0,6 mg/l.

III./ Résultats et discussion

a) Effacité de l'épuration en fonction de la charge appliquée (kg DCO /m³ .j).

Pour différentes charges appliquées (2; 4; 6. : 8 kg DCO /m³ .j), nous notons le rendement d'épuration obtenu . Celui - ci n'est retenu que lorsque l'équilibre est atteint dans la colonne , c'est à dire lorsque le rendement d'épuration reste stable et reproductif pendant trois semaines à 1 mois.

Les résultats illustrés par la figure (2) montrent qu'un rendement de 85% est obtenu pour une charge volumique appliquée égale à 2 kg DCO/m³ .j . Ce rendement tombe à 60% pour une charge de 8 kg DCO/m³ .j améliorant sensiblement les résultats obtenus par VALENTIS (VALENTIS, 1988).

Après 15 j de fonctionnement à forte charge , on observe un décrochage de la biomasse et la qualité de l'effluent de sortie ne répond plus aux normes , en ce qui concerne les MES, notamment. Il importe alors de procéder au lavage du filtre par passage d'eau traitée à une vitesse de 10m/h, pendant 15 mn. Les boues sont recueillies dans une bache à eau qui sert de décanteur. Après lavage, la colonne est à nouveau alimentée en effluent brut.

b) Relations entre la DCO éliminée et les PO₄³⁻ et NH₄⁺ consommés.

Aux cours des essais , les PO₄³⁻ et NH₄⁺ résiduels sont dosés pour chaque charge étudiée. On admet, que pour les eaux usées, la synthèse bactérienne exige des rapports DCO/N/P égaux à 200/5/1, c'est à dire un rapport DCO/NH₄⁺ égal à 33,3 et un rapport DCO/PO₄³⁻ égal à 66,6. Les résultats déduits à partir des figures (3 et 4) donnent des valeurs DCO/NH₄⁺ = 33 et DCO/PO₄³⁻ = 130

On note ainsi, que vis à vis de l'azote ammoniacal, le rapport théorique est respecté alors que pour le phosphore, les quantités consommées sont plus importantes. Ce résultat, intéressant tendrait, à montrer que le mécanisme de déphosphatation biologique, en présence de matériau textile, serait accentué et permettrait alors d'envisager l'élimination également des phosphates présents dans les eaux usées.

c) Turbidité

Contrairement aux résultats obtenus par d'autres chercheurs (MICHAUX, 1987; BONE, 1988), les résultats relatifs à la turbidité sont particulièrement intéressants.

En effet, comme l'indique le tableau (4), l'effluent traité présente une turbidité se situant entre 0,6 et 1,2 NTU. Ces valeurs se rapprochent de celles exigées aux eaux potables (0,4 NTU). La concentration en M.E.S dans l'effluent traité est inférieure à 5 mg/l.

Ceci montre que pendant un cycle de fonctionnement le lit immergé joue le rôle d'un véritable filtre biologique au sens le plus large du terme. Toutes les matières en suspension sont retenues et il n'y a pas de décrochage bactérien pendant un temps donné de fonctionnement. Des résultats identiques avaient été obtenus lors des essais de traitement de eaux usées sur des filtres biologiques à charbon actif (GAID, 1981).

Tableau (4) : Turbidité de l'effluent traité

Charge appliquée kg DCO/m ³ .j	Turbidité (NTU)		MES (mg/l)
	Entrée	Sortie	Sortie
2	11 - 21	0,6 - 1,2	< 2
4	7 - 22	0,7 - 1,2	< 2
6	11 - 22	0,6 - 1,2	< 5
8	11 - 22	1,2 - 2,2	< 5

d) Production de boues

Les quantités de boues recueillies après lavage de la colonne font apparaître que le rapport boues formées/substrat éliminé est faible. La valeur moyenne des boues recueillies est de 5,62 g pour 70 g de DCO éliminée soit un rapport égal à 0,08. Des valeurs identiques ont été obtenues (GAID, 1981), lors des essais de filtration biologique sur des matériaux tels que le charbon actif ou les argiles expansées. L'indice de Mohlmann des boues se situe autour de 80 à 100. Après décantation, la concentration des boues est de l'ordre de 12 - 15 g/l.

La qualité de l'effluent traité (pas de MES) et la faible production de boues ne nécessitent donc pas de décantation secondaire. Le traitement des boues n'exigera que des ouvrages de faible importance.

e) Consommation d'O₂ par la biomasse

La quantité d'O₂ consommée par la biomasse présente dans la colonne est obtenue à l'aide de la relation :

$$q_{O_2} \text{ cons.} = Q \cdot C_{O_2, \text{ entrée}} - Q \cdot C_{O_2, \text{ sortie}} + q_{\text{air}} \quad (1)$$

$\text{g/j} \qquad \qquad \qquad \text{g/j} \qquad \qquad \qquad \text{g/j} \qquad \qquad \qquad \text{g/j}$

Q : débit d'eau (m³/j)
C_{O₂} entrée et sortie : concentrations de l'O₂ dans l'effluent d'entrée et de sortie (g/l)
q_{air} : Quantité d'air transférée par insufflation (g/j)

q_{air} est déduit de la relation :

$$q_{\text{air}} = Q_{O_2} \cdot C_{O_2} \quad (2)$$

Q_{O₂} : débit d'O₂ transféré par insufflation (Nm³/j)
C_{O₂} : masse volumique de l'O₂ (1313,6 g/Nm³)

Des essais précédents ont montré que les compresseurs de laboratoire utilisés dans de tels cas transfèrent environ 0,015 l/h d'O₂ (GAID, 1974).

Il vient alors : $q_{\text{air}} = 0,015 \cdot 10^{-3} \cdot 24 \cdot 1313,6 = 0,472 \text{ g/j}$

Pour un débit d'eau de 4 l/j, une concentration en O₂ dans l'effluent brut égale à 0,6 mg/l et dans l'effluent traité égale à 6 mg/l, la quantité d'oxygène consommée par la biomasse est :

$$q_{O_2} = 0,451 \text{ g/j}$$

Sachant d'autre part, qu'à forte charge (6-8 kg DCO/m³.j), la quantité de pollution éliminée est de 2,4 g/j, on en déduit un taux de consommation d'O₂ par unité de DCO éliminée égal à 0,188. Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle proposée par VALENTIS (VALENTIS 1988). Elle est nettement inférieure à celle admise dans les systèmes conventionnels (0,6 à 0,8 kgO₂/kg DBO pour les lits bactériens, lits plastiques).

f) Bases de dimensionnement

Le profil d'élimination de la DCO en fonction de la hauteur de filtration (fig 5) montre qu'il obéit à une loi exponentielle faisant intervenir la quantité de boues présente dans la colonne. La relation est du type :

$$\% \text{ Elim. DCO} = (S_o - S_r)/S_o = e^{-\alpha XH} \quad (3)$$

α est le coefficient de dégradation des matières organiques
 X est la quantité de boues présente dans la colonne (g)
 H est la hauteur de filtration (m)
 S_o et S_r sont les concentrations en DCO dans l'effluent brut et dans l'effluent traité (mg/l)

Les résultats obtenus (KADDOURI, TEMANI, GAID, 1990) sont résumés sur le tableau (4).

Charge appliquée (Cv) kg DCO/m ³ .j	α	% Elim.DCO
2	0,051	85
4	0,091	75
6	0,137	65
8	0,162	60

Tableau (4) : Détermination de α pour différentes Cv
 (H = 0,08 m. X ~ 4 g, T = 20° c)

On remarque que α évolue avec la charge organique appliquée suivant la relation déduite de la figure (6) :

$$\alpha = 0,022 Cv \quad (4)$$

La relation globale s'écrit alors :

$$(S_o - S_f)/S_o = \exp(-0,022 Cv X H) \quad (5)$$

soit encore $S_r/S_o = 0,022 Cv XH / (1 + 0,022CvXH) \quad (6)$

En fait, cette formulation reste peu pratique sur le terrain car on n'a pas accès à la valeur de X. Aussi, nous nous sommes repliés vers une relation du type de celle obtenue aux Etats Unis sur des lits bactériens équipant des installations militaires (NRC, 1946):

$$\begin{aligned} S_r &= 0,4432 (C'v/V.f)^{0,5} \\ S_o &= 1 + 0,4432 (C'v/V.f)^{0,5} \end{aligned}$$

où f est un facteur lié au taux de recirculation

$$f = (1 + R)/(1 + 0,9R)^2$$

l'expression précédente peut également s'écrire :

$$\frac{S_r}{S_o} = \frac{0,085 (S_o C_h/H)^{0,96}}{1+0,085 (S_o C_h/H)^{0,96}}$$

Où C_h est la charge hydraulique ($m^3/m^2.j$)

H est la hauteur du filtre (m).

En adoptant une formulation identique, on peut écrire :

$$\frac{S_r}{S_o} = \frac{a (C'v/V)^n}{1 + a (C'v/V)^n}$$

qui devient :

$$\frac{S_o - S_r}{S_o} = \frac{1}{a} (C'v/V)^{-n}$$

En portant $\ln (S_o - S_r)$ en fonction de $\ln (C'v/V)$, la pente et l'ordonnée à l'origine donnent accès aux valeurs de a et n .

Les résultats obtenus (fig) conduisent à l'équation finale, valable pour une $T = 20^\circ c$;

$$\frac{S_r}{S_o} = \frac{0,085 (C'v/V)^{0,96}}{1+0,085 (C'v/V)^{0,96}}$$

IV./ Conclusions

Aux cours de cette étude, nous avons présenté les résultats obtenus lors de l'épuration biologique d'un effluent urbain dans une colonne constituée d'un support d'anneaux Rashig entourés de textile.

* Les rendements d'épuration sont de 85% pour une charge de 2 kg DCO/ m³.j, et de 70% pour une charge de 5 kg DCO/m³.j correspondant à une DCO de sortie égale à 135 mg/l pour une DCO d'entrée égale à 450 mg/l.

Ceci montre qu'en travaillant avec une charge de l'ordre de 4-5 kg DCO/ m³.j, la qualité de l'effluent traité satisfait aux normes de rejet pour une eau usée urbaine.

* Cette technique utilisant un support textile présente l'avantage de rejeter une eau de faible turbidité (0,6 -1,2 JTU), donc très peu de matières en suspension. Cela signifie qu'un décanteur secondaire n'est plus nécessaire, et qu'une bache à eau suffit pour récupérer les boues recueillies après lavage de la colonne.

* Le rapport O₂ consommé/DCO éliminée est de l'ordre de 0,188 et reste inférieur à celui habituellement adopté.

La concentration en DCO de l'effluent traité est donnée par la relation :

$$\frac{S_r}{S_o} = \frac{0.085 (C'v/V)^{0.96}}{1+0.085 (C'v/V)^{0.96}}$$

Bibliographie

- 1./ BORNE A.S., (1988), " Dopage de boues activées par immersion de géotextile ", rapport prés. Université de Compiègne, Compiègne.
- 2./ GAID A., (1981), "Modes d'élimination de composés sur filtres", thèse de Doctorat es sciences, Université de Rennes, n° 344/200, Rennes.
- 3./ GAID A., (1974), " Contribution à l'étude de l'élimination biologique de l'azote contenu dans les eaux résiduaires", thèse de docteur-ingénieur, Université de Rennes, N° 42/38, Rennes
- 4./ HEGEMANN W., (1984), " A combinaison of the activated sludge process with fixed film biomass to increase the capacity of wastewater treatment plants ", Wat. Sci. Tech., 16, 119.
- 5./ MICHAUX S., (1987), "Le traitement des eaux usées : L'épuration biologique à culture fixée sur géotextile", rapport prés. Université de Compiègne, Compiègne.
- 6./ N.R.C., National Research Council, (1946), Sew. treat. at military Water Research, 18, 787.
- 7./ PARTOS J., RICHARD Y., AMAR D., (1985), " Elimination de la Pollution carbonée sur bactéries fixées aérobies. Le Procédé Biofor.", T.S.M.L'eau, 4,193.
- 8./ ROSENBERG M., (1981), " Bacterial adherence to polystyrene : a replica method of screening for bacterial hydrophobicity" Appl. and Environ. microbiology, 42,2,375
- 9./ SHERB K., (1983), " Wastewater treatment applying the ring lace process", Bayerische Landesanstalt fur Wasserforschung, 48.
- 10./ VALENTIS G., (1988), "Epuration par cultures fixées sur support géotextile", thèse de Doctorat, Ecole Nat des ponts et chaussées, Paris.
- 11./ WANNER O., GUJER W., (1984), " Competition in biofilms ", Wat.Sci.Tech., 17,2/3,27.

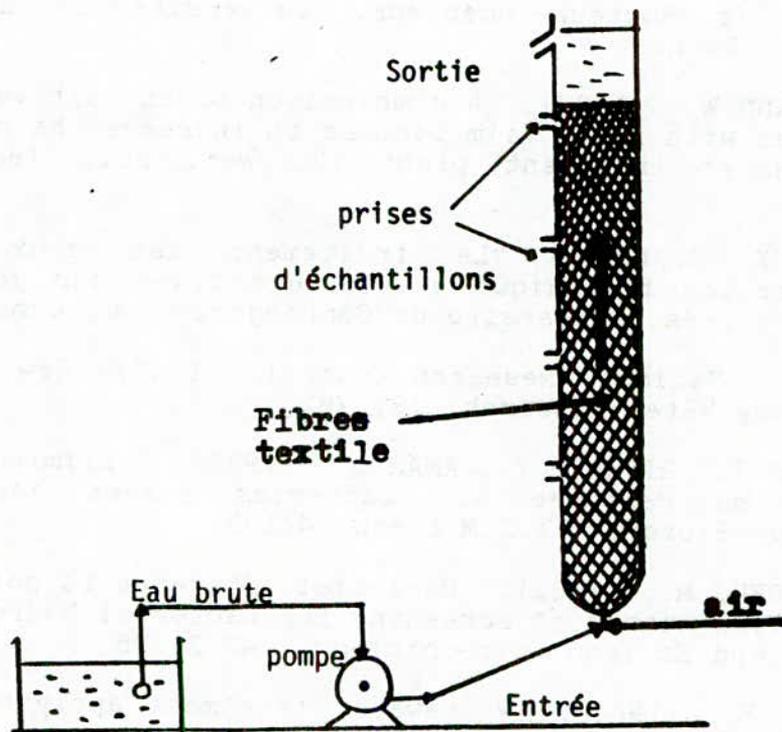


Figure 1 : Dispositif expérimental

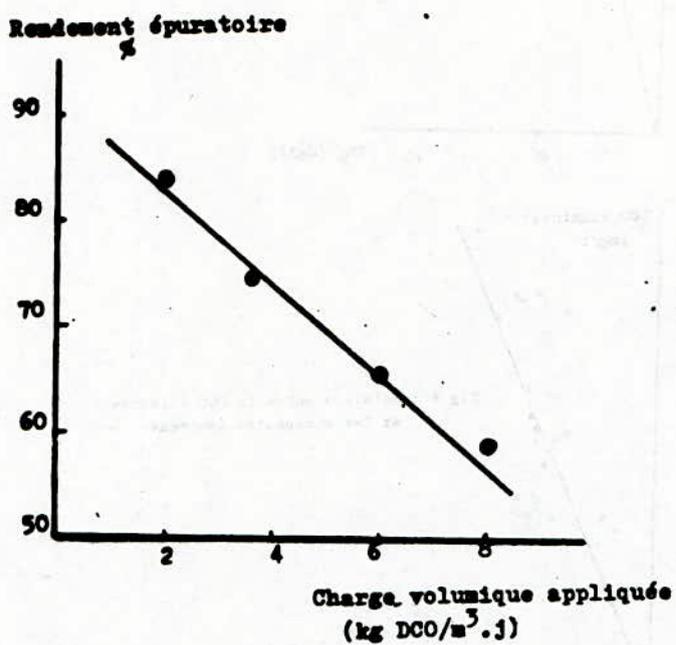


Fig 2 : Influence de la charge appliquée sur le rendement d'épuration.

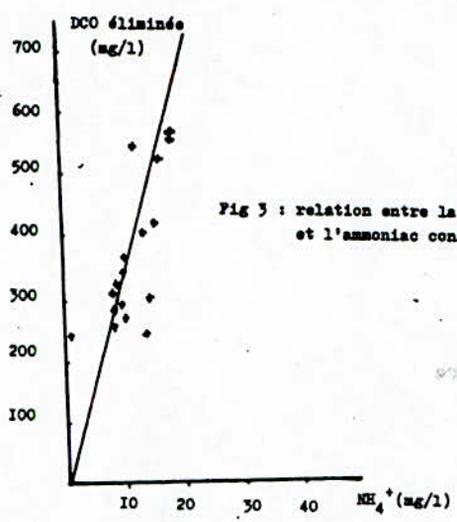


Fig 3 : relation entre la DCO éliminée et l'ammoniac consommé

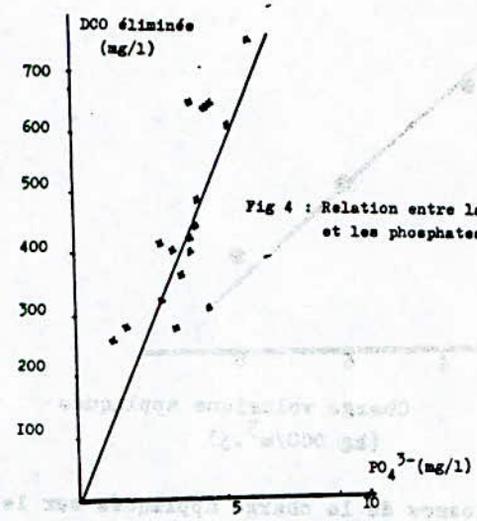


Fig 4 : Relation entre la DCO éliminée et les phosphates consommés

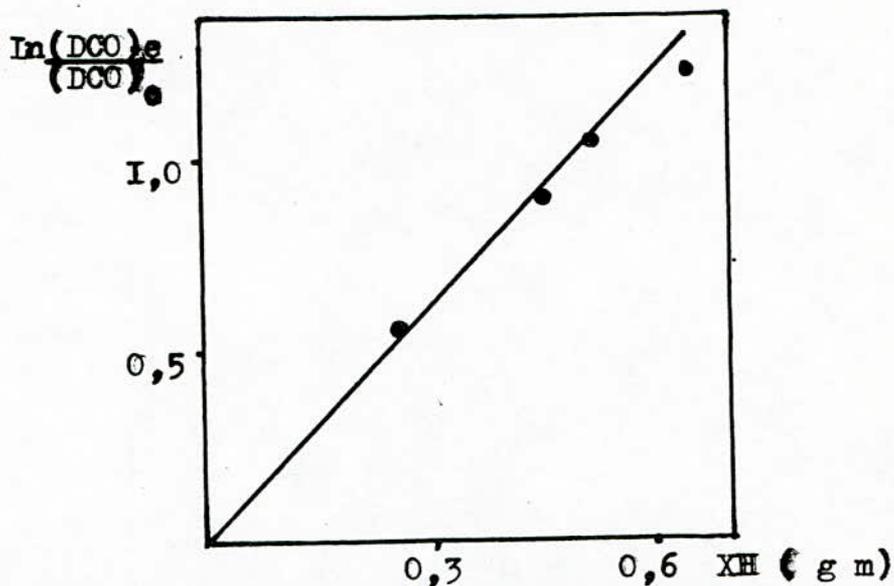


Fig 5 : Evolution d'élimination de la DCO en fonction de H et X

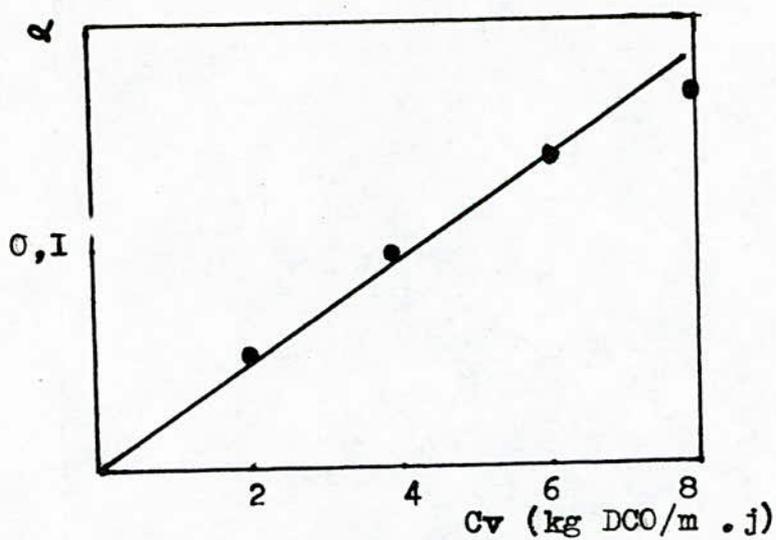


Fig 6 : Relation entre α et Cv



Fig. 1. Dependence of the temperature of the reaction on time for the reaction of the decomposition of hydrogen peroxide.

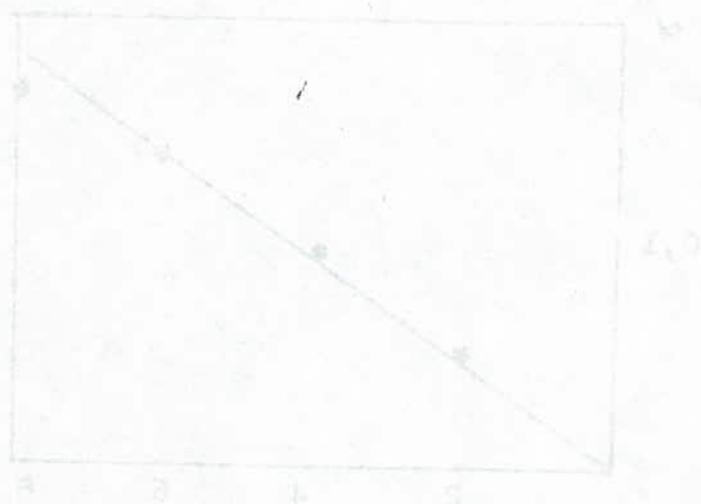


Fig. 2. Dependence of the temperature of the reaction on time for the reaction of the decomposition of hydrogen peroxide.

Evaluation de la Quantité de boues dans
Un filtre biologique

Abdelkader GAID
Université des Sciences et de la Technologie
" Houari Boumedienne "BP. 32. El Alia Alger.

ملخص :

من هذا الملف نقدّم برنامج رياض عن المقدار من الميكروبات التي توجد في مرشح بيولوجيكي. النتائج المحصل عليها تبين أن هذا المقدار من الميكروبات تتعلّق بزمن التجربة و بزمن جواز المياه، و تتعلّق أيضا بتبديد القوام (طعام).

Résumé

Au cours de ce travail, une approche mathématique de la quantité totale de boues présente dans un filtre biologique est réalisée, à partir de résultats de laboratoire. Il en ressort que la quantité de boues (MVS) dépend de la constante de biodégradation du substrat, du temps de passage hydraulique, du temps de fonctionnement du biofiltre. Une bonne similitude est obtenue entre les résultats théoriques et les résultats expérimentaux.

Abstract :

In this study, a mathematical modelling of the living active microbial mass in a biological filter is presented, from laboratory essays. The conclusions show that the active microbial mass depend of the synthesis and metabolism constants, hydraulic mean detention time, operating time of biological filter. A good correlation is obtained between theoreticals and experimental results.

I./ Introduction

Dans les systèmes d'épuration à culture libre, la connaissance de la concentration en boues dans les bassins d'activation est aisément réalisable à partir de prélèvements d'échantillons. Les formulations relatives au dimensionnement des ouvrages tiennent, de ce fait, compte de la concentration en boues dans les réacteurs.

Par contre, dans les systèmes d'épuration à cultures fixées, il n'est pas possible de connaître les quantités de boues fixées sur le matériau-support. Seuls, les essais réalisés en laboratoire peuvent donner une valeur approximative du développement bactérien.

Aussi, le dimensionnement des ouvrages est souvent basé sur des relations empiriques faisant intervenir les concentrations des polluants d'entrée et de sortie, la charge hydraulique, les caractéristiques du matériau-support etc... Les cycles de lavage sont calculés sur la base des pertes de charge observées pendant l'épuration.

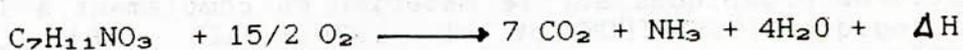
L'accumulation bactérienne dans les filtres posant toujours des problèmes techniques de fonctionnement, l'utilisation d'un mélange (eau - air) permet, alors de décrocher la biomasse exédentaire et de poursuivre normalement l'épuration. Cette technique ne peut être utilisée dans les lits bactériens où les caractéristiques de l'ouvrage et du matériau ne le permettent pas. L'emploi d'un recyclage important de l'eau traitée permet de décrocher, en partie, la biomasse présente sur le matériau.

Nous nous proposons, au cours de ce travail, de développer une relation permettant de connaître la quantité totale de boues présente dans un filtre biologique, à partir de résultats de laboratoire. Une application sur deux types de matériaux est effectuée.

II./ Bases Théoriques

L'élimination par métabolisme bactérien, des matières organiques présentes dans une eau peut s'explicitier à l'aide de trois réactions globales se déroulant simultanément :

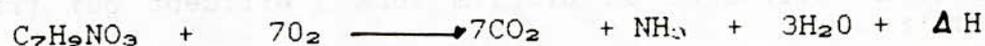
Production d'énergie pour les synthèses
(Catabolisme) :



Synthèse cellulaire (Anabolisme) :



Respiration :



Les relations mathématiques régissant ces réactions sont :

$$\begin{aligned} dX/dt &= - a_m dS/dt - bX \\ - dS/dt &= \frac{\hat{\mu} X S}{a_m (K_S + S)} = \frac{\mu \cdot X \cdot S}{a_m} \end{aligned}$$

Les valeurs de a_m , K_S , $\hat{\mu}$, μ et b dépendent de la composition de l'eau brute et de la nature des matières organiques à dégrader.

L'épuration des eaux dans les filtres biologiques dépend essentiellement de l'activité des bactéries aérobies qui se développent. Les mécanismes des interactions substrat-bactéries-matériau sont complexes. Ils font intervenir la nature des matières organiques à éliminer, celle des bactéries (type, espèces) et enfin celle du matériau (géométrie, granulométrie, porosité etc...).

On admet, cependant, qu'un schéma simplifié (fig 1) peut comporter deux phases (liquide et film biologique) ou trois phases (liquide, film biologique et matériau). Le schéma à trois phases est adopté lorsque le matériau-support n'est pas inerte et peut participer à l'élimination des matières organiques (adsorption sur charbon actif, par exemple).

Dans un système à deux phases, les matières colloïdales présentes dans l'eau sont destabilisées et floculées par des polymères extra-cellulaires (HAWKES et GURDS, 1983) sécrétées par les micro-organismes. Ces matières floculées sont retenues sur le film biologique puis dégradées par les bactéries suivant un mécanisme impliquant une diffusion des matières dans le biofilm, une adsorption sur les bactéries, puis une assimilation intracellulaire.

Dans les systèmes triphasiques, le schéma global est identique, avec cependant, des phénomènes d'adsorption des matières organiques sur le matériau en complément à l'activité biologique (SUNDSTROM et al, 1979, GAID, 1981, LECLOIREC, 1983).

Les quantités d'O₂ nécessaires à l'oxydation sont apportées par diffusion de l'air à l'intérieur du biofilm. L'air étant lui-même apporté artificiellement à l'aide de compresseur ou autre machine soufflante.

Les produits d'oxydation (CO₂, et NH₃ entre autres) diffusent du biofilm vers l'effluent qui traverse le filtre.

L'épaisseur du biofilm est très variable (0.06 à 4 mm) dépendant des conditions opératoires (hauteur de filtration, conditions d'oxygénation, charges appliquées, nature du matériau etc...) (BECHAC et al, 1984, ECKENFELDER, 1982, ECKENFELDER et BARNHART, 1983, BRUCE et al, OLEZKIEWICZ, 1973).

L'accroissement du biofilm dépend :

- * de l'activité bactérienne (vitesse de dégradation du substrat)
- * de la charge organique appliquée
- * de la vitesse de floculation et de sédimentation des particules lorsque celle-ci est supérieure à la vitesse de solubilisation et d'assimilation des bactéries.

L'augmentation non contrôlée du biofilm tend à diminuer les performances du filtre, et il est important qu'elle soit limitée à une épaisseur optimale.

La quantité totale de matières vivantes et de matières inertes dans un filtre biologique peut être donnée par la relation :

$$X_t = (X_{act} + X_1 + X_{in}) V$$

où

V : Volume du filtre biologique (m³)

V. X_{act} : Quantité de matières actives (kg)

V. X₁ : Quantité de matières inertes due à la respiration endogène (kg)

V. X_{in} : Quantité de matières organiques difficilement biodegradables (kg)

On peut adopter une valeur de 10% comme étant la fraction résiduelle de la biomasse vivante qui serait considérée comme le résidu endogène. Soit :

$$V \cdot X_1 = 0.1b \cdot X_{act} \cdot G$$

G est le temps de séjour des boues dans le biofiltre (j).

$V \cdot X_{1n}$ est donné par la relation :

$$V \cdot X_{1n} = X'_{1n} (G/t)$$

où X'_{1n} est la quantité de matières organiques difficilement biodégradables dans l'effluent d'entrée (kg m^{-3}).

On a alors :

$$X_t = X_{act} (1 + 0.1 \cdot b \cdot G) + X'_{1n} (G/t)$$

En négligeant les matières organiques difficilement biodégradables, il vient :

$$X_t = X_{act} (1 + 0.1 \cdot b \cdot G)$$

La quantité de matières actives est déduite de la relation :

$$X_{act} = \frac{K \cdot S}{1 + bG} \quad (\text{mg l}^{-1})$$

$$\text{avec } S = S_0 / (1 + K' t)$$

$$\text{Soit enfin : } X_{act} = \frac{K S_0}{(1 + K' t) (1 + bG)} \quad (\text{mg l}^{-1})$$

la relation finale est :

$$X_t = \frac{K S_0}{(1 + K' t) (1 + bG)} \quad (\text{mg l}^{-1})$$

Si le système fonctionne à partir d'un temps t (temps de passage hydraulique) et pendant une durée G sans relargage de matières solides, l'accumulation totale de solides dans le biofiltre est alors :

$$X_{tG} = \frac{(X_{act_t}) + (X_{act_G})}{2} \cdot \frac{G}{t} \quad (\text{mg l}^{-1})$$

III./ Résultats

Une application pratique de cette relation a été mise en oeuvre par des essais de laboratoire.

Deux colonnes constituées de matériau-support différents ont servi de base à nos expérimentations. Les caractéristiques et paramètres de mise en oeuvre sont résumés sur le tableau (I).

Un effluent urbain alimente à l'aide d'une pompe péristaltique les colonnes. Un compresseur permet l'oxygénation nécessaire en envoyant l'air directement à l'intérieur des colonnes (débit 0,015 l d'air h⁻¹)

Toutes les analyses sont réalisées selon les normes AFNOR.

Les produits et réactifs chimiques sont issus des laboratoires MERCK. La température de travail est d'environ 20°C. Le dispositif expérimental est présenté sur la figure (2).

Désignation	Colonne 1	Colonne2
Matériau-support	Charbon actif	Fibres textile
Volume (l)	10	0,8
Hauteur matériau (m)	1	0,8
Débit (l h ⁻¹)	10-15	4
DCO entrée (mg l ⁻¹)	500	600
DCO sortie (mg l ⁻¹)	120	80
temps fonctionnement entre deux lavages(j)	1-2	10-15
temps hydraulique(mg)	1	4,8
Moyenne des boues obtenues après lavage (mg)	15000	5624
Concentration en boues (mg l ⁻¹)	15000	7030

Tableau 1 : Caractéristiques et paramètres de mise en oeuvre

En adoptant une valeur de $b=0,07 \text{ h}^{-1}$, et en déterminant K' à l'aide de la relation :

$$K' = (DCO_{\text{entrée}} - DCO_{\text{sortie}}) / DCO_{\text{sortie}} \cdot t$$

on obtient: colonne 1 (Charbon actif) $K' = 3,16 \text{ h}^{-1}$
 colonne 2 (fibre textile) $K' = 1,35 \text{ h}^{-1}$

BURKHEAD (BURKHEAD et al, 1974) propose la relation suivante pour la détermination de K :

$$K = 1,5 \cdot K' \cdot K_1 \cdot K_2$$

avec $K_1 = 1 - \frac{DCO_{\text{entrée}} - DCO_{\text{sortie}}}{DCO_{\text{sortie}}}$

$K_2 = 1/1,44$, inversement proportionnel à la quantité d' O_2 nécessaire pour l'oxydation de $C_7H_5NO_3$

On en déduit alors :

Colonne 1 (charbon actif) $K = 0,79 \text{ h}^{-1}$ (GAID, 1981)

Colonne 2 (fibre textile) $K = 0,18 \text{ h}^{-1}$ (TEMANI et al, 1990)

L'introduction de ces différentes valeurs permet d'en déduire le tableau (2) où sont résumés les résultats obtenus :

	t (j)	G (j)	Xact (t) mg l ⁻¹	Xact (g) mg l ⁻¹	X _{tG} mg l ⁻¹ (calculé)	X _{tG} mg l ⁻¹ (exp)
Colonne (charbon actif)	0,041	1	89,36	53,75	1717	1500
Colonne (fibre textile)	0,20	10	53,58	1,17	6261	7030

Tableau (2) : Comparaison des valeurs de X_{tG} calculées et X_{tG} obtenues expérimentalement.

IV./ Conclusion

La comparaison entre les résultats calculés et ceux issus des lavages des colonnes montre une bonne similitude entre les valeurs obtenues.

La différence observée est de l'ordre de 10%. Cette approche mathématique suppose que :

* Le coefficient de respiration endogène (b) est identique à celui des boues activées.

* L'oxygène nécessaire à l'oxydation des bactéries est stœchiométriquement comparable.

* Qu'il n'y a pas de matières en suspension dans l'effluent de rejet.

* Que la répartition bactérienne est uniforme dans le biofiltre.

* Que l'apport en MES dans l'effluent brut est faible.

La connaissance de la quantité totale de boues présente dans un biofiltre est intéressante dans la mesure où elle permet d'avoir accès au rendement cellulaire, au taux de croissance des bactéries, aux quantités d' O_2 nécessaire.

V./ Nomenclature :

- a_m : Rendement cellulaire
 b : Coefficient de respiration endogène (h^{-1})
 G : Temps de fonctionnement du biofiltre entre deux lavages (h).
 ΔH : Chaleur libérée lors de la réaction (cal/mole)
 K : Constante de vitesse de dégradation (h^{-1})
 K' : Constante de vitesse de métabolisation (h^{-1})
 K_1 : Rendement de la réaction de biodégradation
 K_2 : Constante, inversement proportionnelle à la quantité d' O_2 nécessaire à l'oxydation de $C_7H_9NO_3$.
 K_m : Constante de Michaelis-Menten (mg/l)
 S_0, S : Concentrations du substrat d'entrée et de sortie (mg/l)
 t : Temps de passage hydraulique (h)
 V : Volume du Biofiltre (l)
 X : Concentration en boues (mg/l)
 μ : Taux de croissance (h^{-1})
 $\hat{\mu}$: Taux de croissance maximal (h^{-1})

Bibliographie :

- 1./ HAWKES H.A., GURDS C.R..(1983) " Ecological aspects of used-water treatment", Ed. Academ. Press, vol. 3, New York
- 2./ SUNDSTROM D.W., KLEI H.E..(1979), "Wastewater treatment", Ed. Prentice-Hall, London.
- 3./ GAID A., (1981), " Modes d'élimination de composés sur filtres", thèse de doctorat es sciences, Université de Rennes, 344/200.
- 4./ LECLOIREC P., (1983), " Elimination de polluants organiques de l'eau au moyen de filtres biologiques à charbon actif ", Thèse de Doctorat ingénieur, Université de Rennes, 156.108.
- 5./ BECHAC J.P., BOUTIN J.P., MERCIER B., NUER P., (1984), " Traitement des eaux usées", Ed. Eyrolles, Paris.
- 6./ ECKENFELDER W.W., (1982), " Gestion des eaux usées ", Ed. Technique-Documentation, Paris
- 7./ ECKENFELDER W.W., BARNHART E.L., (1983). "Performance of a high rate trickling filter using selected media", J.W.P.C.F. ,33.1535.
- 8./ BRUCE A.M., MERKENS J.C..(1973), " Further studies of partial treatment of sewage by high-rate biological filtration", Water Poll. Control,72,499.
- 9./ OLEZKIEWICZ J.A., ECKENFELDER Jr.W.W.. (1973), "The mechanism of substrate removal in high rate plastic media trickling filter ", technical report n°33, Dept. of environment and water resources Engineering, Vanderbilt, University Nashville, Tenn.
- 10./ BURKHEAD C.E., CHOI E., (1974), " Kinetics of a fixed media activated sludge system", Press. at the 7 th Int. Conf. on water Poll. Res., Paris.
- 11./ TEMANI S., KADOURI S.,GAID.A.. (1990), "Elimination de la matière organique sur support textile", mémoire d'ingénieur, Université des sciences et de la technologie Houari Boumedienne.

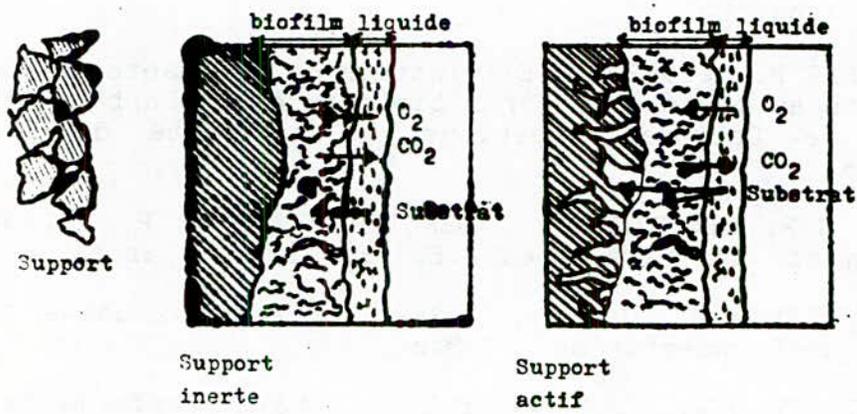


Fig I : Représentation schématique du mécanisme d'élimination du substrat sur un support inerte et un support actif.

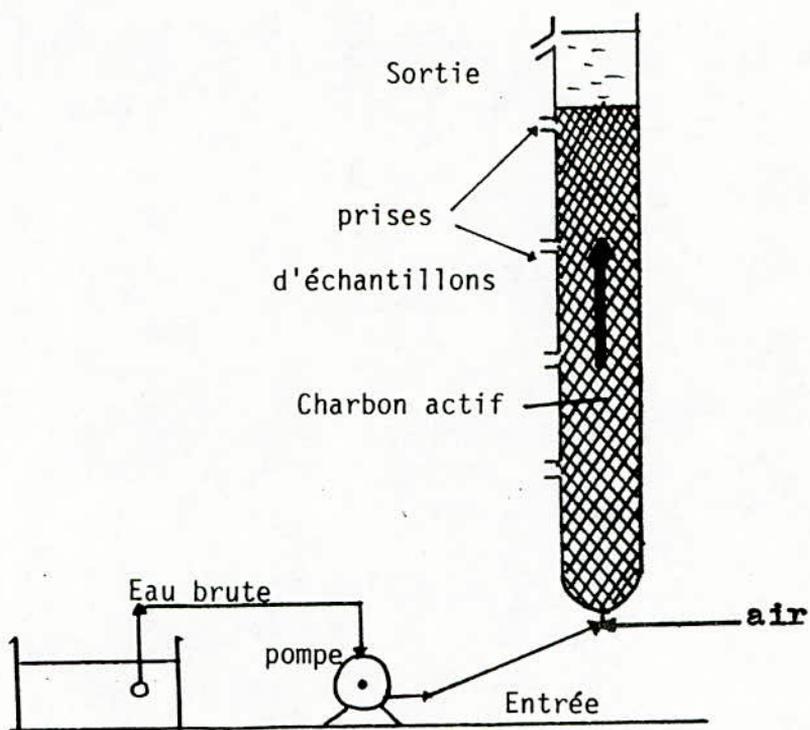


Figure 2 : Dispositif expérimental

VALORISATION DE L'ESSENCE D'EUCALYPTUS GLOBULUS D'ALGERIE

Etude Analytique et Essais d'Extraction

S. BOUCHTAOUI-ZEBOUDJ* et R. BELABBES

Département de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique

B.P. 182, 16200 El-Harrach . ALGER - ALGERIE

ملخص

منهج الاستخلاص يؤثر حثما على المردود و المكونات الكيميائية للزيت الاساسية
اخترنا حصر بعض شوايت الاستخلاص بتتبع تطور المردود و المكونات الكيميائية لخالصة
الكالبتوس الكروي الجزائري عن طريق الجذب البخاري و التقطير المائي.

RESUME

Le procédé d'extraction intervient de façon déterminante sur le rendement et la composition chimique d'une huile essentielle.

Nous avons choisi de cerner certains paramètres d'extraction, en suivant l'évolution du rendement et de la composition chimique (cinéol-1.8) de l'essence d'Eucalyptus Globulus d'Algérie obtenue par entraînement à la vapeur et par hydrodistillation.

ABSTRACT

It is known that the extraction process has a significant influence on the yield and overall chemical composition of essential oils.

A number of parameters (1.8-cinéol...) has been selected in order to study variations in the yield and the chemical composition of an Algerian's Eucalyptus Globulus essential oil obtained by steam distillation.

*Ce travail fait partie de la thèse de magister soutenue le 31 Mars 1992.

INTRODUCTION

Objet de transactions commerciales souvent importantes en valeur monétaire, les huiles essentielles représentent la matière première principale dans la thérapeutique moderne et l'industrie des parfums. De multiples problèmes surgissent pour qui contrôle ou gère le commerce de ces essences végétales dont le procédé d'extraction détermine la composition et donc la qualité [1].

L'essence d'Eucalyptus Globulus est un excellent antiseptique des voies respiratoires grâce à la présence majoritaire de l'Eucalyptol ou cinéol-1.8 (min. 70 %). Elle existe principalement dans les feuilles pour lesquelles le procédé d'extraction préconisé est l'entraînement à la vapeur d'eau. Cependant, l'hydrodistillation peut avantager la présence de certains composés, de par l'effet important de solubilisation à température élevée et de par l'influence du pH auxquelles sont soumises les plantes, pendant toute la durée de l'extraction.

D'autre part, la complexité de l'huile essentielle, comme le montre le chromatogramme en figure 1, rend très fastidieuse son analyse chromatographique.

La nécessité de fractionner l'essence s'impose donc et, afin d'isoler les fractions par groupements fonctionnels, nous avons utilisé les techniques de séparation classiques : distillation sous pression réduite et fractionnement sur colonne de gel de silice.

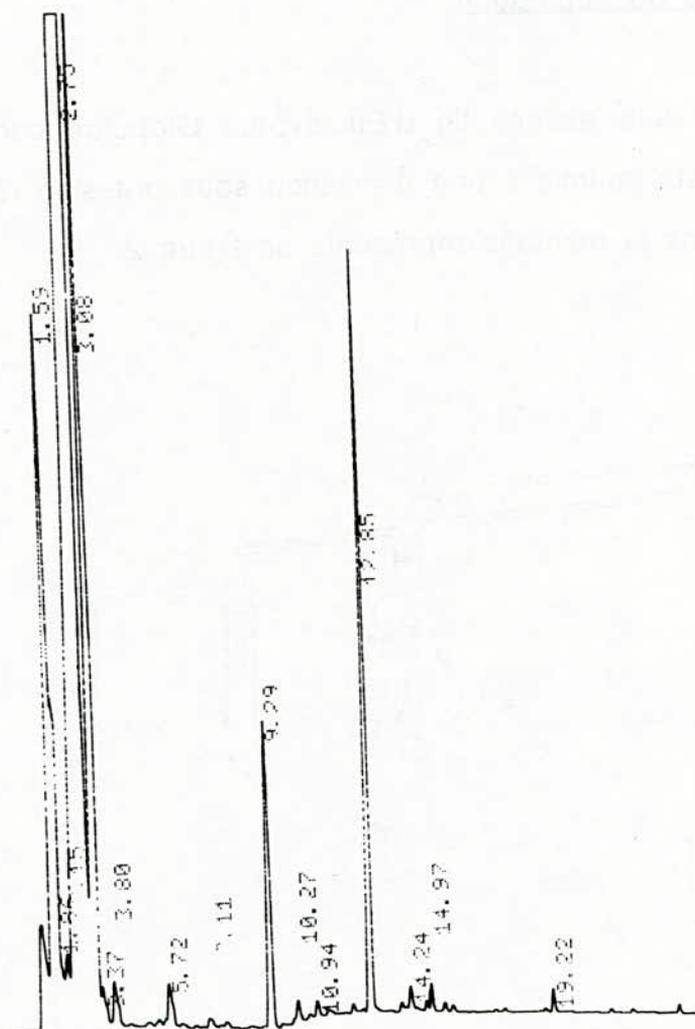


Figure 1 : Chromatogramme de l'huile essentielle d'Eucalyptus Globulus élue sur colonne capillaire PEG 20 M de 25 m de longueur, en programmation de température de 70 à 170° C à raison de 2° C/mn.

I- PARTIE EXPERIMENTALE

L'étude expérimentale a porté d'une part, sur les méthodes de séparation et d'analyse d'autre part, sur les procédés d'extraction. Dans le choix des conditions optimales d'extraction, deux critères ont motivé notre étude : le rendement global en huile essentielle et le pourcentage en cinéol- 1.8 .

I-1. Méthodes de séparation et d'analyse

I-1-a. Méthodes de séparation

20 grammes d'huile essentielle d'Eucalyptus Globulus commercialisée par l'ENAFILA, ont été soumis à une distillation sous pression réduite de 25 mm de mercure, dans le montage représenté en figure 2.

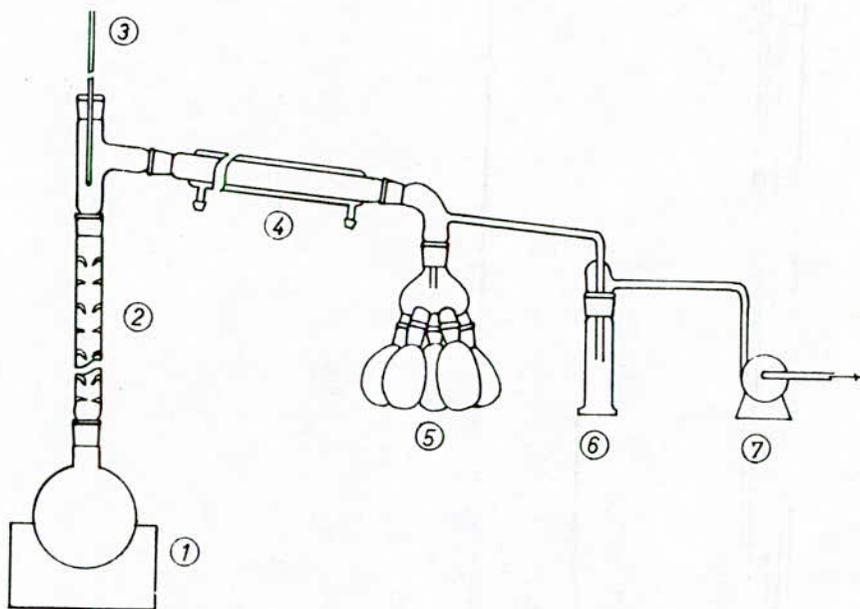


Figure 2 : Schéma du montage utilisé pour la distillation sous pression réduite.

- | | | |
|-------------------------|-----------------------|--------------------------|
| 1- Chauffage électrique | 2. Colonne vigreux | 3. Thermomètre |
| 4- Réfrigérant | 5- Collecteur rotatif | 6- Piège à azote liquide |
| 7- Pompe à vide. | | |

Parmi les six fractions recueillies, les deux plus représentatives en composition ont été reprises et éluées sur colonne de gel de silice. La colonne d'adsorption en pyrex utilisée, de 14 mm de diamètre intérieur et 800 mm de hauteur est remplie de gel de silice "Merck 60", de granulométrie 70-230 mesh, imprégné de nitrate d'argent à 10 %. Le rapport gel de silice / fraction d'huile essentielle a été fixé à 30 pour tous les fractionnements. Les systèmes d'élution utilisés sont des mélanges d'hexane et d'acétate d'éthyle pris dans les rapports volumiques suivants : 100/0, 97/3, 95/5, 90/10, 80/20, 50/50 et 0/100. La composition des fractions ainsi récupérées a été contrôlée par chromatographie sur couches minces de gel de silice commerciales "Merck 60", la révélation ayant été faite à l'U.V. et à la vanilline. Aussi, les fractions similaires ont été regroupées pour être analysées par C.P.G. et C.G./S.M..

1-1-b. Méthodes d'analyse

Les analyses chromatographiques par C.P.G. ont été réalisées sur un appareil de type Pye Unicam série 304 équipé d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un enregistreur-intégrateur de type 4810. Deux colonnes différentes ont été utilisées :

- colonne capillaire WCOT en silice fondue BP5 équivalente à une P.E.G. 20 M , (25 m x 0.32 mm x 0.22 μ m) travaillant en programmation de température de 80° C à 200° C à raison de 2° C/mn.

- colonne capillaire WCOT en silice fondue gainée d'aluminium BP1 équivalente à une OV-101, (25 m x 0.32 mm x 0.25 μ m) travaillant en programmation de température de 70° C à 170° C à raison de 2° C/mn.

Les analyses par C.G./S.M. ont été effectuées à l'aide d'un chromatographe Varian 3400 couplé à un spectromètre de masse Finningan Mat Incos 50 à source à impact électronique, sur une colonne capillaire en silice fondue SE-30 (25 m x 0.32 mm x 0.25 μ m) travaillant en programmation de température de 70° C à 250° C à raison de 7° C/mn.

Elles ont été complétées par des analyses effectuées à l'aide d'un chromatographe H.P. 5890 série II couplé à un détecteur de masse H.P. 5871 A, sur les deux colonnes suivantes :

- colonne capillaire en silice fondue OV-101 (25 m x 0.32 mm x 0.22 μ m) travaillant en programmation de température de 70° C à 170° C à 2° C/mn.
- colonne capillaire P.E.G. 20 M (25 m x 0.22 mm x 0.25 μ m) travaillant en programmation de température de 80° C à 200° C à raison de 2° C/mn.

1-2. Procédés d'extraction

Les extractions ont été effectuées par entraînement à la vapeur d'eau et par hydrodistillation, dans l'appareil distillatoire représenté en figure 3, d'une capacité utile de 70 l et réalisé au département de génie chimique [2].

La vapeur d'eau est produite grâce à la chaudière représentée en figure 4 [3,4] , d'un volume de 125 l et dont la puissance totale disponible est de 12 kw.

Les expériences d'extraction ont été menées sur des feuilles d'Eucalyptus Globulus cueillies aux Pins Maritimes près d'Alger, en décembre 1990.

Pour l'entraînement à la vapeur, la masse de végétal est déposée et uniformément répartie sur les deux plateaux grillagés. Pour l'hydrodistillation, les feuilles sont déposées au fond de l'alambic et recouvertes d'eau. Des prélèvements d'eau de distillation nous ont permis de suivre l'évolution du pH, pour ce mode d'extraction.

Les extractions par entraînement à la vapeur ont été conduites avec les différentes puissances de chauffe disponibles (6 kw, 8 kw et 10 kw) et les prélèvements séquentiels de distillat ont été effectués respectivement à 30 mn, 60 mn, 90 mn, 180 mn et 240 mn.

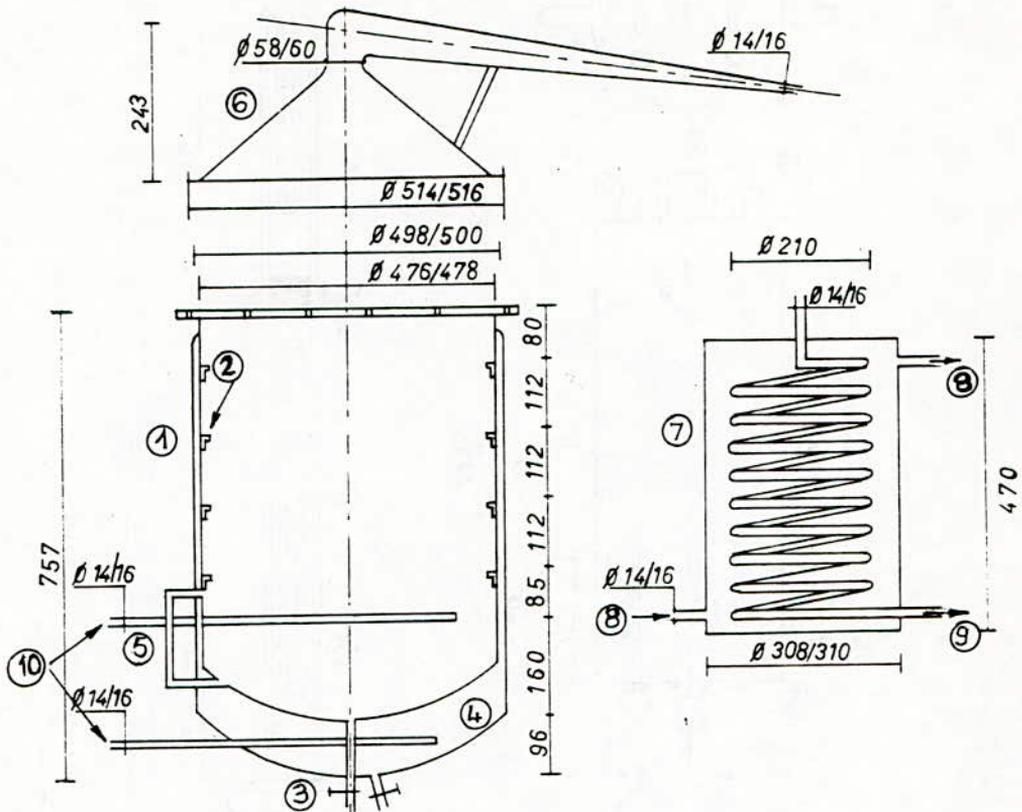


Figure 3 : Schéma de l'extracteur :

- | | |
|--|--------------------------------|
| 1. Alambic | 2. Ergots supports de plateaux |
| 3. Robinets de vidange | 4. Double paroi |
| 5. Indicateur de niveau d'eau en hydrodistillation | |
| 6. Chapiteau tronconique | 7. Condenseur |
| 8. Entrée et sortie d'eau | 9. Sortie du distillat |
| 10. Conduites d'arrivée de vapeur. | |

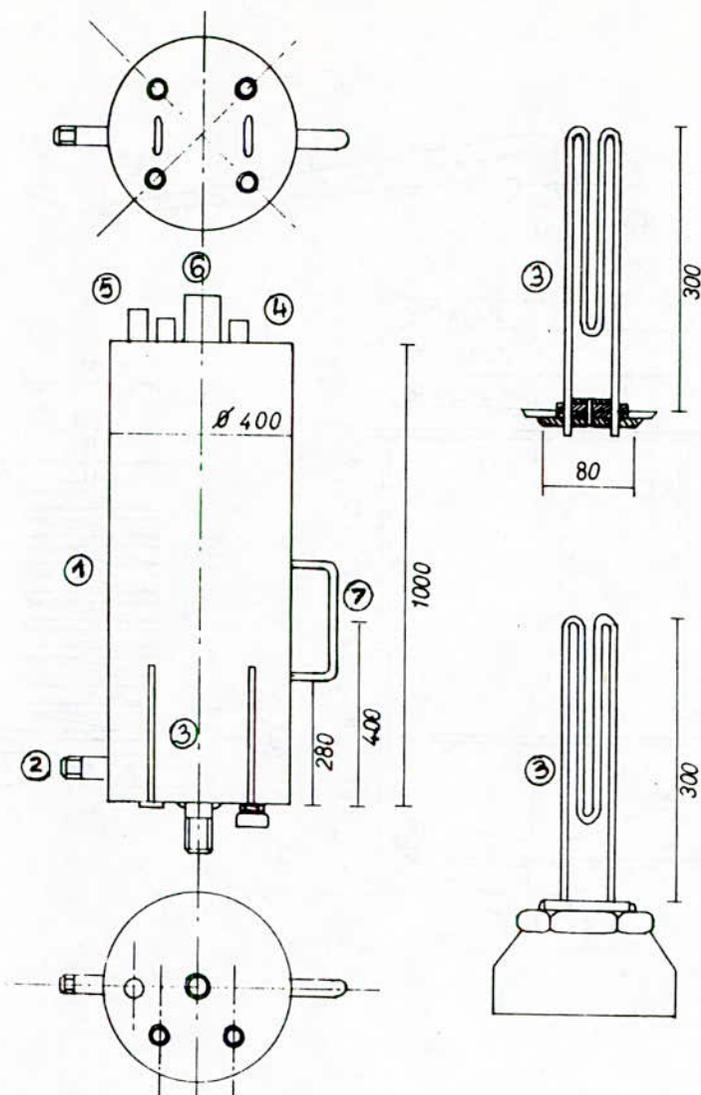


Figure 4 : Schéma de la chaudière

- | | |
|--------------------------------|---------------------------------|
| 1. Corps de la chaudière | 2. Robinet d'alimentation d'eau |
| 3. Résistances électriques | 4. Thermomètre |
| 5. Manomètre | 6. Sortie de vapeur |
| 7. Indicateur de niveau d'eau. | |

II. Résultats et Discussion

II-1. Etude analytique de l'essence d'Eucalyptus Globulus d'Algérie

Les fractions obtenues par distillation sous pression réduite ont été analysées et les résultats obtenus, en évaluant leurs caractéristiques physiques et leurs teneurs en cinéol-1.8 par C.P.G., sont regroupés dans le tableau I ci-dessous.

Tableau I : Résultats d'analyses des fractions obtenues par distillation sous une pression réduite de 25 mm de Hg.

Fraction N°	T °C : vapeurs	Couleur	Masse Recueillie g	n_D^{20}	d_4^{20}	(CPG) : % 1.8-cin.
1	60-70	Incolore	5.305	1.4576	0.8802	37.67
2	72-76	incolore	1.506	1.4570	0.8839	86.67
3	78	incolore	2.602	1.4568	0.8905	89.12
4	80-81	incolore	5.068	1.4566	0.8920	94.92
5	82	incolore	2.051	1.4560	0.8920	92.57
6 résidu	-	jaune	3.095	1.4822	0.9337	05.03

La connaissance des caractéristiques physiques d'une essence nous renseigne sur sa tendance à être monoterpénique, sesquiterpénique, Ainsi, les valeurs des propriétés physico-chimiques des six fractions recueillies révèlent une forte tendance monoterpénique des cinq premières fractions. La fraction 6 résiduelle est par contre à tendance sesquiterpénique.

Par ailleurs, les fractions 4 et 6 les plus significatives de l'huile essentielle, soumises à chromatographie sur colonne de gel de silice ont été analysées par C.P.G. et C.G./S.M.

L'identification des divers constituants des fractions recueillies après percolation, a été menée par spectrométrie de masse à l'aide, soit des spectres de masse de substances étalons, soit avec ceux répertoriés par Sylverstein [5] ou par Jennings et Shibamoto [6].

Cette identification a été complétée par les valeurs des indices de rétention $I_{prog.}$ calculés en utilisant la relation de Van den Dool en programmation de température :

$I_{prog.} = 100z + 100 (\lg T_{R,x} - \lg T_{R,z}) / (\lg T_{R,z+1} - \lg T_{R,z})$ où $T_{R,x}$ est la température de rétention du constituant x dont on calcule l'indice, $T_{R,z}$ et $T_{R,z+1}$ les températures de rétention des n-alcanes à z et z+1 atomes de carbone encadrant ce constituant, dans le chromatogramme.

Les résultats de l'identification sont regroupés dans les tableaux II et III ci-après.

Tableau II : Identification des principaux constituants issus de la fraction 6 éluee sur P.E.G. 20 M par C.P.G. et par C.G./S.M.

N° pic	Composé	Iprog exp	Iprog [6]	spectre de masse (principaux fragments)
10	linalol	1509	1506	71, 93, 41, 43, 55, 69
11	C15H24 (1)	1561	-	41, 91, 67, 81, 93, 204
12	aromadendrène	1570	1570	40, 91, 93, 79, 105, 161
13	fenchol	1576	1574	81, 80, 40, 43, 41, 69
14	caryophyllène	1618	1617	93, 69, 133, 79, 107, 41
15	terpinène4-ol	1626	1628	71, 93, 111, 43, 41, 69
16	α -terpinéol	1663	1661	59, 136, 93, 121, 81, 43
17	sabinol	1682	1683	92, 91, 81, 41, 79, 109
18	bornéol	1697	1698	95, 110, 41, 43, 93, 55
19	géraniol	1795	1797	69, 41, 68, 39, 93, 67
20	globulol	2022	2020	41, 43, 69, 105, 93, 79
21	C15H24 (2)	2051	-	43, 41, 67, 55, 69, 78

(1) et (2) non identifiés

Tableau III : Identification des principaux constituants issus de la fraction 4 éluee sur P.E.G. 20M par C.P.G. et C.G./S.M.

N° pic	Composé	Iprog exp	Iprog [6]	spectre de masse (principaux fragments)
1	α -pinène	1039	1039	93, 92, 91, 77, 79, 121
2	camphène	1086	1083	93, 121, 107, 79, 136, 91
3	β -pinène	1124	1124	93, 41, 69, 91, 79, 77
4	Δ^3 -carène	1150	-	93, 91, 136, 77, 121, 119
5	α -phellandrène	1177	1177	93, 91, 136, 90, 77, 119
6	limonène	1203	1206	68, 93, 67, 136, 121, 94
7	1.8 cinéol	1228	1228	41, 139, 81, 83, 71, 154
8	δ -terpinène	1256	1251	93, 136, 91, 121, 77, 119
9	p-cymène	1270	1272	119, 134, 91, 107, 120, 40
10	linalol	1509	1506	71, 93, 41, 43, 55, 69
11	C15H24 (1)	1561	-	41, 91, 67, 81, 93, 204
12	aromadendrène	1570	1570	40, 91, 93, 79, 105, 161
15	terpinène4-ol	1626	1628	71, 93, 111, 43, 41, 69
16	α -terpinéol	1663	1661	59, 136, 93, 121, 81, 43
17	sabinol	1682	1683	92, 91, 81, 41, 79, 109
18	bornéol	1697	1698	95, 110, 41, 43, 93, 55

Nos résultats nous ont fait soupçonner par ailleurs la présence de pinocarvone, transpinocarvone et d' α -farnésène. Les deux fractions choisies nous ont montré également l'existence de plusieurs composés communs, principalement des composés oxygénés, d'où l'importance d'une distillation sous vide menée avec précision, afin d'affiner les séparations. La famille monoterpénique est majoritaire dans l'huile et nous avons constaté la présence de fragments caractéristiques souvent observés :

- $C_3H_5^+$ à ($m/e = 41$)
- $C_3H_7^+$ à ($m/e = 43$)
- $[M - (C_3H_5 - CH_3)]^+$ à ($m/e = 80$)
- $[M - C_2H_5]^+$ à ($m/e = 121$)
- $[M - C_3H_7]^+$ à ($m/e = 93$)

Ce qui nous a permis d'établir un schéma probable de fragmentation pour les monoterpènes.

1.1.2. Procédés d'extraction

L'optimisation de certains critères d'extraction d'ordre qualitatif et/ou quantitatif, et donc économique, passe par la maîtrise de paramètres de distillation tels que quantité de vapeur, durée d'extraction et état de la plante.

Nous avons tenté de cerner ces paramètres, en suivant l'évolution du rendement et de la composition de l'huile essentielle extraite par les deux principaux modes d'extraction que sont l'entraînement à la vapeur et l'hydrodistillation.

Les rendements en huile essentielle R sont déterminés par pesée de l'huile extraite et ramenés à la masse de feuilles utilisées. Les courbes donnant le rendement à l'instant t , R_t en fonction de la durée d'extraction, présentent toutes des valeurs maximales du rendement global R_G obtenu en fin d'extraction.

Ainsi, l'étude des différents paramètres d'extraction nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

a- Influence de la puissance de chauffe

En faisant varier la puissance de chauffe, un phénomène de dénaturation cellulaire apparaît, lorsque la température dépasse le seuil de stabilité thermique des protéines détruisant par la même la membrane cytoplasmique.

b- Influence du degré de division

Le degré de division augmente la surface d'échange plante-vapeur en détruisant plus ou moins partiellement les parois cellulaires et finit donc par accélérer la migration de l'huile vers l'extérieur de la plante. Cependant, il provoque aussi l'évaporation des composés volatils, dans le cas des feuilles coupées (FC), et même des dégradations qui affectent de manière importante la composition de l'huile extraite, dans le cas des feuilles broyées (FB).

c- Influence du séchage

L'influence du séchage semble déjà avoir attiré l'attention de plusieurs chercheurs [7]. Les végétaux y perdent non seulement une partie de leur eau, ce qui provoque des réactions parfois indésirables, mais également une partie de leurs composés volatils. Aussi, nous avons observé des pertes allant jusqu'à 30 % du rendement global en huile extraite.

d- Influence du mode d'extraction

Par rapport à l'entraînement à la vapeur d'eau, l'hydrodistillation reste un mode d'extraction fort étudié au cours duquel la plante subit un traitement brutal, pendant quatre heures, à une température élevée. En effet, le contact prolongé donnant lieu à des réarrangements (oxydation et résinification), sous l'influence du pH, peut modifier considérablement la composition de l'huile extraite. C'est ainsi que nous avons pu constater que le rendement global en huile essentielle est amélioré par rapport à l'entraînement à la vapeur, passant de 19,31 g/kg (E.V.) à 25,81 g/kg (H) et qu'en revanche la teneur en cinéol - 1.8 a diminué.

CONCLUSION

Deux méthodes de fractionnement (distillation sous pression réduite et percolation sur gel de silice) ont été utilisées, dans le but de réduire le nombre de composés par fraction à analyser et par la même améliorer les conditions d'analyse.

En effet, les résultats de la C.G./S.M. peuvent être difficiles à interpréter, si on se trouve en présence d'un mélange de constituants dont le spectre de masse serait la superposition de deux spectres et plus.

Cependant, l'analyse chromatographique et le calcul des indices de rétention nous ont permis de confirmer l'identité de la plupart des constituants de notre huile dont nous avons pu interpréter les spectres de masse.

De manière générale, il semble que la cinétique d'extraction soit liée à la composition de l'essence contenue dans la plante, comme l'illustre le tableau IV ci-dessous résumant les principaux résultats obtenus lors de cette étude.

Tableau IV : Principaux résultats de l'extraction d'huile essentielle de feuilles d'Eucalyptus Globulus par entraînement à la vapeur et par hydrodistillation.

	EV.(FF)	E.V.(FC)	E.V.(FB)	E.V.(FS)	HYDRODISTIL.
% Cinéol-1.8	83,47	64,06	55,89	46,40	57,75
Rendement	19,31	25,89	13,51	08,31	28,09
global RG g/kg					

Le compromis à établir dépendra surtout du but recherché et de l'utilisation de l'huile essentielle obtenue; la commercialisation, et donc la valeur marchande de cette huile, étant tributaire de son pourcentage en cinéol - 1,8.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. GARNERO, Parfums cosmétiques arômes, (1977), 14, 31.
- [2] G.DIOURTE, Projet de fin d'études, ENP Alger, (1986).
- [3] R. KEDJOUAR, Projet de fin d'études, ENP Alger, (1985).
- [4] N. BEDDEK, Projet de fin d'études, ENP Alger, (1989).
- [5] A.A.SWIGAR et SYLVERSTEIN, "Monoterpènes", Aldrich chemical inc. (1981).
- [6] W. JENNINGS et T. SHIBAMOTO, "Quantitative analysis of flavor and fragrance volatiles by glass capillary gaz chromatography", Academic press, (1980).
- [7] E. GUENTHER, "The essential oils", D. Van Nostrand Company Inc.N.Y., (1965), 1, 104.

TRAITEMENT SUPERFICIEL DU VERRE PLAT

F. YAGOURB*, D. LYAKOV, R. BELABBES,

Département de Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique,
BP 182 El-Harrach, 16200 - ALGER.

ملخص :

موضوع هذه الدراسة المعالجة السطحية للزجاج المستوى لعرض التحسين من صناته . ولمعاملة زجاج النوافذ والزجاج العائم استخدمت طريقتان اثنتان الطلاء بالاكسيد المعدني وبالملاط . وقد سمحت الاشعة فوق البنفسجية المرئية بواسطة مقياس الطيف الضوئي لملاحظة وتتبع التلون . الانتشار الجانبي قد جري تحديد، باستخدام محلل الكتوني دقيق، والذي امكن بواسطة الحصول على قيمة وسيطية لمعامل الانتشار .

واخيرا فان تشكيل الطبقة الانتشارية امكن ملاحظته بواسطة المجهر .

RESUME

Cette étude a porté sur le traitement superficiel du verre plat dans le but d'améliorer ses propriétés. Deux méthodes ont été choisies, à savoir le revêtement oxydo-métallique et la trempe chimique, pour traiter le verre à vitres et le verre flotté. La spectrophotométrie U.V.-visible a permis de suivre la coloration. Les profils de diffusion, tracés par microsonde électronique, ont permis d'atteindre les valeurs de coefficients de diffusion moyens. Enfin l'évolution de la couche de diffusion a été observée par microscopie .

ABSTRACT

The object of this study was the superficial treatment of flat glass in the order of improving its properties. To treat the window glass and the float glass, two methods have been chosen. They are the oxydo-metallic coating and the cementation. The U.V.-visible spectrophotometry has allowed us to follow the coloration. The diffusion's profils have been plotted by mean of an electronic microanalyser, with which average values of diffusion coefficient have been obtained. Finally, the evolution of the layer of diffusion has been observed by microscopy.

(*) - Ce travail fait partie de la thèse de magister soutenue le 22 Mars 1988.

NOTATIONS

- C : Concentration (g/l).
C₀ : Concentration initiale (g/l).
D : Coefficient de diffusion (cm²/s).
H : Microdureté.
T : Température (°C).
T_g : Température de transformation du verre (°C).
t : Transmission optique (%).
x : Profondeur de pénétration (µm).
δ(x) : Fonction de DIRAC.
λ : Longueur d'onde (nm).
τ : Temps de traitement (s).

ABREVIATIONS

- D.O. : Densité optique.
f.i. : Face inférieure.
f.s. : Face supérieure.
V.F. : Verre flotté.
V.V. : Verre à vitres.

INTRODUCTION

L'intérêt de plus en plus grandissant porté au verre durant ces dernières décennies est montré par les très nombreux travaux scientifiques issus des laboratoires et centres de recherches dans le monde [1].

Néanmoins, ses propriétés mécaniques en font un matériau fragile à cause de l'existence de microfissures superficielles qui peuvent diminuer jusqu'à cent fois sa résistance mécanique [2]. A cet effet, nous avons étudié les traitements superficiels qui permettent d'améliorer certaines propriétés du verre et notamment les propriétés mécaniques et chimiques [3], indépendamment de sa composition et de son épaisseur.

Nous avons utilisé le revêtement oxydo-métallique et la trempe chimique qui ont augmenté les résistances mécaniques et chimiques des échantillons de verres. Au contact des sels métalliques les propriétés optiques se trouvent également modifiées.

Le verre qui a servi à notre étude est un verre silico-sodo-calcique industriel obtenu la méthode classique d'étirage (verre à vitres) et par le procédé FLOAT, appelé flottage, obtenu par coulage du verre fondu sur un bain d'étain liquide. Ces deux qualités de verre ont été retenues car elles couvrent à elles seules la quasi-totalité des besoins en verre plat.

L'amélioration des propriétés mécaniques et chimiques a été mise en évidence par des essais de microdureté et des mesures de pertes de poids au contact de solutions acides et basiques.

La variation des propriétés optiques a été étudiée par spectroscopie U.V.-visible. Le tracé par microsonde des profils de diffusion nous a permis de mettre en évidence le phénomène de diffusion. La couche de diffusion a été, quant à elle, observée par microscopie.

I- REVETEMENT OXYDO-METALLIQUE

Parmi les méthodes de synthèse du revêtement oxydo-métallique, la pulvérisation a été choisie parce qu'elle présente comme avantages, la simplicité de l'appareillage et la rapidité du traitement. Elle consiste à pulvériser la solution d'un sel métallique sur la surface préalablement chauffée à une température n'excédant pas la température T_g de transformation du verre.

I-1 EXPERIENCES

Nous avons d'abord recherché les sels métalliques pouvant entrer dans la synthèse d'un revêtement oxydo-métallique. Parmi les tests positifs, nous avons retenu et étudié les revêtements obtenus par le nitrate de cuivre, par le chlorure ferrique et l'acétate de cobalt, de provenance PROLABO ou MERCK.

Les solvants utilisés ont été l'eau distillée, l'éthanol et le méthanol MERCK, ainsi que leurs mélanges pris deux à deux dans différents rapports volumiques. Nous avons remarqué que le solvant influait sur la qualité du revêtement et tout particulièrement, sur l'uniformité et l'épaisseur du film.

Les échantillons de travail, en verre plat ou verre à vitres, d'épaisseur 3 mm avaient les dimensions d'un carré d'arête 40 mm. Ces plaques ont été préalablement nettoyées et dégraissées, puis chauffées à la température désirée variant de 400 à 600°C.

Les pulvérisations ont été effectuées à l'aide d'un pistolet à peinture de débit réglable.

Enfin, la qualité du revêtement a été appréciée en tout premier lieu, visuellement puis en enregistrant les courbes de transmission obtenues à l'aide d'un spectrophotomètre U.V.-visible BECKMAN CIII.

Nous présentons ces résultats pour le nitrate cuivrique, tout en étudiant différents paramètres influençant le revêtement à savoir: concentration du sel, temps de traitement, température de traitement et addition d'un autre sel.

I-2 RESULTATS ET DISCUSSION

D'une manière générale, l'examen visuel des plaques traitées par le nitrate cuivrique ont une coloration ambrée voire brunâtre.

L'étude des courbes de transmission, présentées sur les figures 1-a à 1-d, montre d'une part, que la transmission reste toujours importante dans le domaine du rouge aux environs de 750 nm et d'autre part, qu'un changement de courbure est observé dans le jaune à une longueur d'onde de 450 nm. Cette bande d'absorption au voisinage de 450 nm est due à la présence de centres de coloration du cuivre [4]. Certains auteurs [5] associent cet effet à la présence du cuivre monovalent (Cu^+), ce qui est contesté par d'autres [6,7] soulignant que l'ion cuivreux n'absorbe pas dans le domaine du visible et attribuent cette absorption plutôt au cuivre bivalent (Cu^{2+}). Cette même bande également observée dans le verre contenant de l'oxyde cuivrique (CuO) [8] nous a permis de l'utiliser pour caractériser l'absorption du cuivre et ce, en fonction des différents paramètres .

I-2-a Effet de la concentration

Nous avons fait varier la concentration, exprimée en g/l, de nitrate cuivrique en solution dans un mélange équivolumique eau-éthanol, en maintenant constante la température à 600°C et le temps de traitement à 15 secondes.

L'examen visuel des plaques montre que la transparence diminue quand la concentration augmente. En effet, la coloration ambrée de départ devient brunâtre aux concentrations plus élevées. Ces résultats sont confirmés par les spectres U.V.-visible de la figure 1-a.

I-2-b Effet de la température

Nous avons considéré l'intervalle de température de 400 à 600°C tout en gardant les autres paramètres constants, à savoir un temps de pulvérisation de 15 secondes et une concentration de 100 g/l.

L'inspection des plaques montre qu'aux basses températures la qualité du revêtement baisse; il n'adhère plus sur toute la surface et son

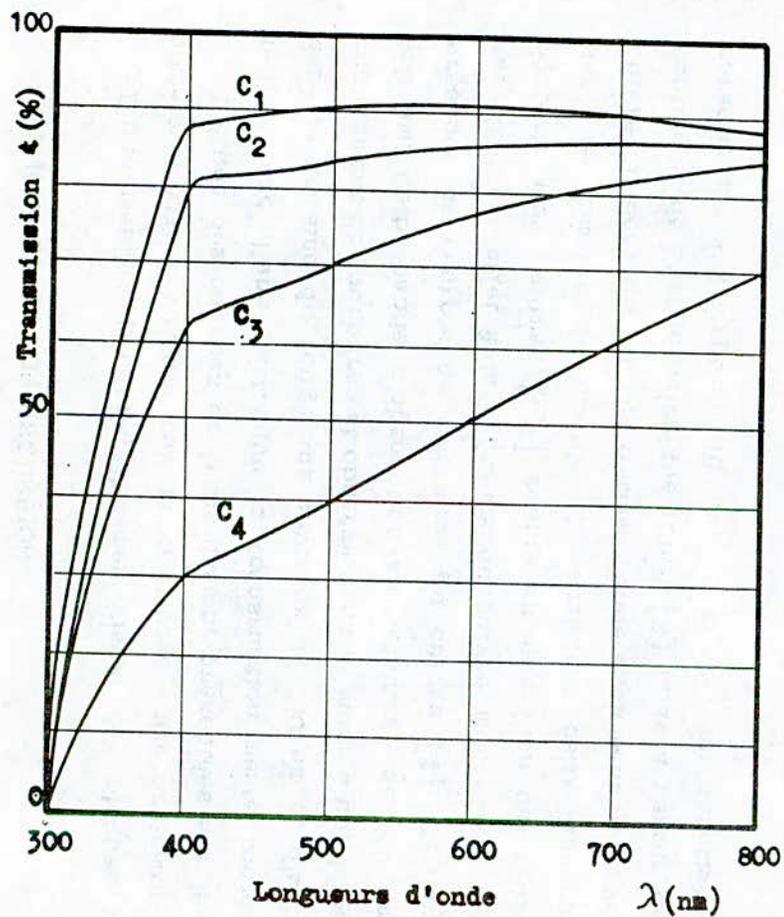


Figure 1-a : Influence de la concentration
du $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

$T = 600^\circ\text{C}$ et $\tau = 15$ mn.

$C_1 = 0$ g/l. $C_2 = 50$ g/l.

$C_3 = 100$ g/l. $C_4 = 200$ g/l.

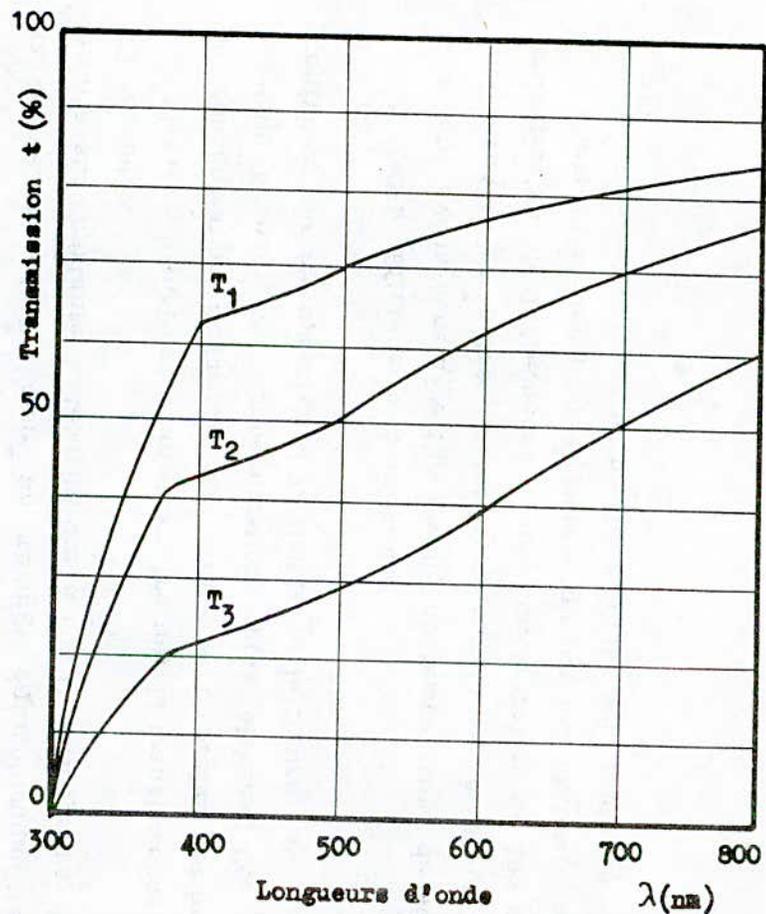


Figure 1-b : Influence de la température de
traitement par $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

$C = 100$ g/l et $\tau = 15$ s.

$T_1 = 600^\circ\text{C}$. $T_2 = 500^\circ\text{C}$.

$T_3 = 400^\circ\text{C}$.

homogénéité diminue. De plus, la chute de température, ralentissant l'évaporation de la solution et sa pyrolyse, entraîne un grand dépôt non uniforme qui donne une coloration très foncée. En effet, cette influence est bien observée sur la figure 1-b, de sorte que nous ne pouvons plus parler de synthèse de revêtement à basse température.

I-2-c Effet du temps de traitement

Pour une concentration donnée de 100 g/l et une température de 600°C, nous remarquons qu'un temps de traitement relativement court favorise la formation d'un film fin, par contre un temps long conduit à un dépôt sous forme de couche épaisse et de structure hétérogène prenant l'aspect d'une mosaïque. Les courbes d'absorption de la figure 1-c montrent que la transmission diminue de façon importante pour des temps relativement longs.

I-2-d Effet de l'addition d'un sel

La figure 1-d représente l'influence de l'addition du chlorure stanneux à 0,5 g/l sur le revêtement obtenu avec une concentration de 100 g/l de nitrate cuivrique.

L'examen visuel des plaques montre un phénomène intéressant de décoloration. En effet, la plaque traitée simultanément avec le nitrate cuivrique et le chlorure stanneux se décolore. De plus, nous notons une brillance par rapport à celle traitée uniquement au nitrate cuivrique. L'étude des courbes de transmission montre en effet une diminution notable de l'absorption dans le domaine des faibles longueurs d'onde, quand l'échantillon est traité avec le nitrate cuivrique additionné de chlorure stanneux. Ainsi, la présence du chlorure stanneux a pour effet de compenser la coloration due au cuivre.

En conclusion, la synthèse du revêtement oxydo-métallique dépend donc des conditions opératoires. Aussi, nous avons pu étudier l'influence des différents paramètres intervenant dans ce revêtement obtenu par pulvérisation. Nous avons remarqué que pour obtenir une bonne qualité, il faut choisir des rapports convenables entre concentration, température et

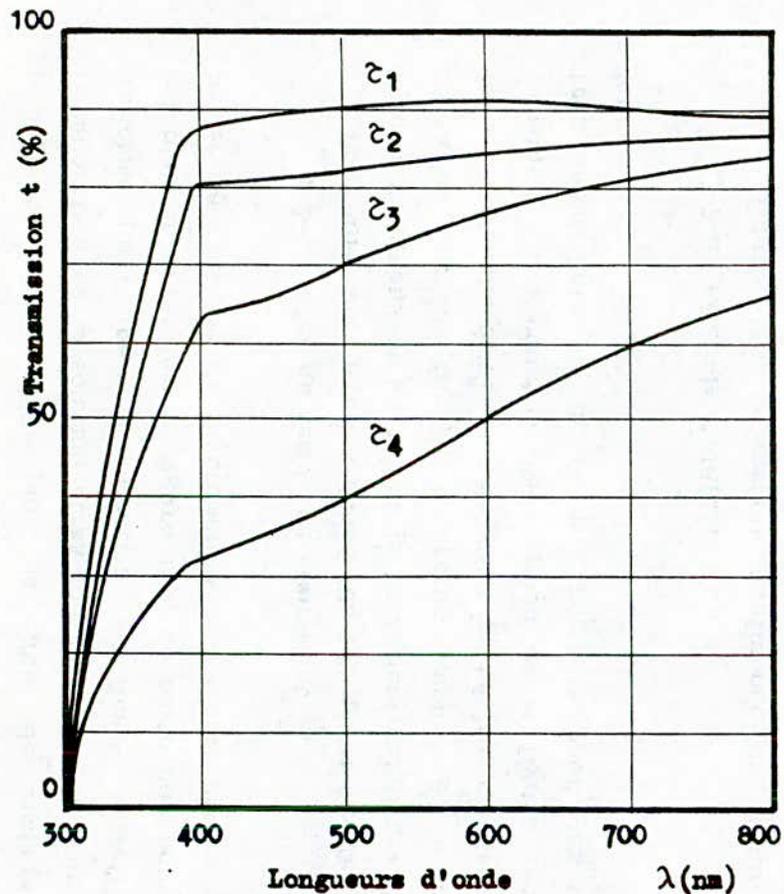


Figure 1-c : Influence du temps de traitement
par $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

$T = 600^\circ\text{c}$ et $C = 100 \text{ g/l}$.

$\tau_1 = 0 \text{ s}$. $\tau_2 = 10 \text{ s}$.

$\tau_3 = 15 \text{ s}$. $\tau_4 = 20 \text{ s}$.

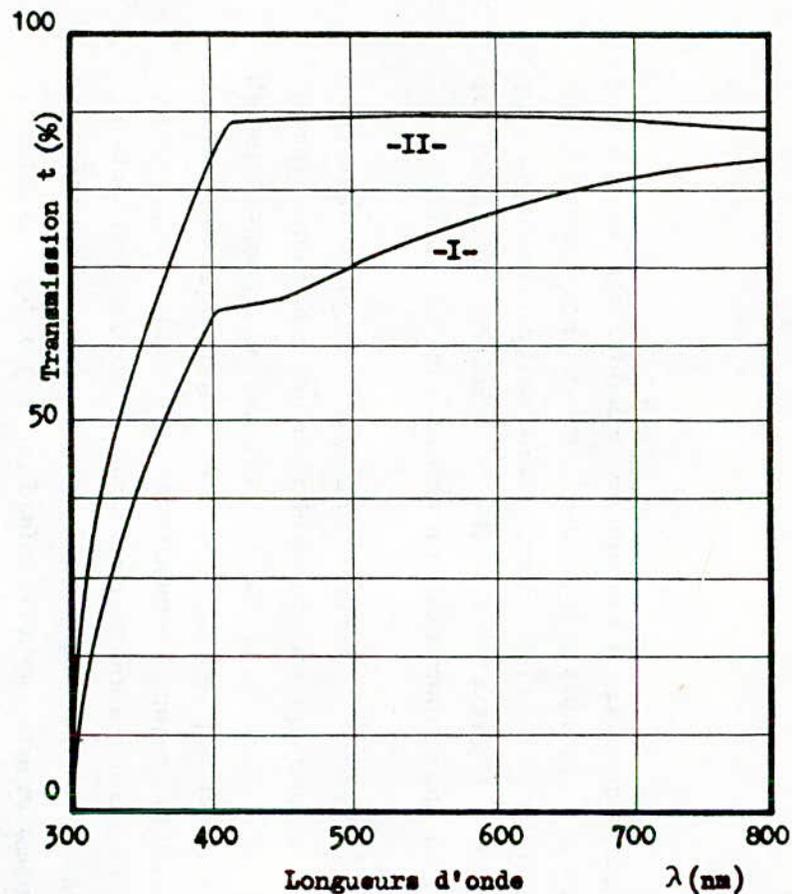


Figure 1-d : Effet de l'addition du
chlorure stanneux.

$T = 600^\circ\text{c}$ et $\tau = 15 \text{ s}$.

-I- : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

-II- : $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{SnCl}_2$.

temps de traitement. La température, paramètre déterminant, doit être élevée car elle favorise la formation d'un film fin et facilite la pyrolyse des produits initiaux mais ne doit pas cependant, dépasser le seuil de transformation du verre.

La décoloration obtenue par addition du chlorure stanneux est un résultat intéressant. L'addition de ce sel pourrait être utilisée avantageusement pour compenser la coloration apportée par des impuretés dans le verre. C'est ainsi que la couleur jaune-verte due au fer, comme impureté contenue dans le sable utilisé dans les verres industriels, peut être évitée par pulvérisation de chlorure stanneux sur la surface [9].

II- TREMPE CHIMIQUE

La trempe chimique a pour but de changer la nature des couches superficielles. Elle consiste à mettre le verre, porté à une température donnée, au contact d'un bain de sel fondu ou d'une pâte contenant ce sel.

Dans le cas des sels de cuivre et d'argent, cette température doit être inférieure à la température T_g de transformation du verre pour permettre la mise en compression des couches superficielles. Cet état de compression limite la taille des fractures et améliore les propriétés mécaniques. De plus, les ions sodium du verre étant remplacés par ceux de cuivre et/ou d'argent, la résistance chimique se trouve augmentée.

Une coloration est également obtenue suite à la formation de colloïdes métalliques à base de cuivre et d'argent. En effet, les ions de cuivre et d'argent échangés diffusent à l'intérieur du verre et sont réduits par les éléments ayant plusieurs valences tels que le fer. La présence de colloïdes métalliques change la structure des couches superficielles [1,10].

Eu égard à la quantité plus faible de sel utilisé, nous avons choisi la méthode utilisant la pâte parce qu'elle est plus économique que celle du bain de sel fondu. En outre, une profondeur de pénétration plus élevée, dans le cas des pâtes à base de cuivre que dans celui des sels fondus correspondants, a été notée [11].

II-1 EXPERIENCES

La trempe chimique a été effectuée sur les faces d'un verre flotté et d'un verre à vitres d'épaisseur 5 mm. La pâte est composée de sels à base d'ions à diffuser (Ag^+ , Cu^+ , Cu^{2+}), de kaolin et d'une résine diluée.

La pâte, répartie uniformément sur la surface à traiter de dimensions $20 \times 35 \text{ mm}^2$, est introduite dans un four HERAEUS à la température désirée T inférieure à T_g . Au bout du temps de traitement τ , nous retirons les plaques et après refroidissement et nettoyage, elles sont analysées. C'est ainsi que pour noter la variation de leurs propriétés mécaniques et chimiques, nous avons évalué leurs résistances par des mesures de microdureté et de pertes de masse suite à des attaques acides et basiques. La coloration a pu être suivie grâce aux courbes de transmission U.V.-visible. Enfin, les profils de concentration ont été mesurés à l'aide d'une microsonde électronique et l'évolution de la couche de diffusion a pu être suivie par microscopie.

II-2 RESULTATS ET DISCUSSION

II-2-a Renforcement mécanique et chimique

Nous avons sélectionné la microdureté afin d'évaluer la résistance mécanique de nos plaques traitées. En effet, les essais de microdureté VICKERS H_{200} sont appropriés à l'étude des couches superficielles et de plus, ils sont rapides et non destructifs [12]. Ces essais ont été effectués à l'aide d'un microduromètre TESTWELL. Certaines des valeurs obtenues figurent dans le tableau I.

L'examen de ce tableau montre que les valeurs de microdureté varient de 200 à 250 unités pour une température de traitement de 615°C , d'une centaine d'unités pour une température de 585°C et de moins de 50 pour une température de 525°C . Nous constatons donc que la température influe de manière considérable sur l'amélioration des propriétés mécaniques et en particulier la microdureté.

Tableau I : Valeurs de microdureté obtenues pour un temps de traitement de 30 mn (la charge étant de 200g).

Microdureté VICKERS H ₂₀₀				
Echantillon		Echantillons traités		
non traité		T = 525°C	T = 585°C	T = 615°C
Verre à vitres	1000	1040	1105	1216
Verre flotté (f.s.)	1084	1100	1191	1230

Cette augmentation de la microdureté confirme les résultats obtenus antérieurement par FRISHAT [13], lors de l'échange $K^+ - Na^+$. La microdureté étant la propriété d'un corps à s'opposer à une pénétration ou à un rayage, nous en déduisons que les verres traités par trempe chimique sont plus résistants à l'abrasion.

Quant à la résistance chimique, elle a été testée conformément aux normes DIN 12116 et 12122 et respectivement lors d'attaques acides et basiques. Les résultats sont reportés dans le tableau II.

Nous constatons que la résistance, mesurée par la perte de masse des verres trempés chimiquement, est améliorée dans tous les cas, même si la classe hydrolytique reste inchangée, comme le suggère la classification suivante:

* Attaque acide: classe I : moins de 0,7 mg/dm².
 classe II : de 0,7 à 1,5 mg/dm².
 classe III: plus de 1,5 mg/dm².

* Attaque basique classe I : moins de 75 mg/dm².
 classe II : de 75 à 150 mg/dm².
 classe III: plus de 150 mg/dm².

Tableau II : Classes hydrolytiques observées après trempe chimique réalisée dans les conditions suivantes:
Temps de traitement : 30 mn ; Température : 615°C.

		Verre flotté V.F.			Verre à Vitres V.V.		
		non traité	f.s. traitée à l'Ag	f.i. traitée à l'Ag	f.i. traitée au Cu	non traité	traité à l'Ag
attaque acide	pertes de masse (mg/dm ²)	152,2	3,3	1,3	1,2	177,1	59,1
	classe	III	III	II	II	III	III
attaque basique	pertes de masse (mg/dm ²)	79,5	58,3	34,7	30,5	119,5	72,2
	classe	II	I	I	I	III	I

De façon générale, nous observons que les verres traités sont de classe II ou III vis-à-vis des acides et de classe I vis-à-vis des bases, résultats analogues à ceux obtenus par d'autres auteurs [14]. En outre, après quelques attaques, la coloration des verres traités reste inchangée. Aussi, pouvons-nous dire que la coloration par trempe chimique est résistante à l'éluion.

II-2-b Etude de la coloration

Une étude comparative de trois surfaces de verre plat a été faite lors du traitement avec des sels d'argent. Dans le cas du cuivre, seule la face inférieure du verre flotté a donné lieu à une coloration.

Selon les verres et les pâtes utilisés, des domaines plus ou moins larges de températures permettent d'obtenir une coloration. Ces gammes de températures sont notées dans le tableau III.

Tableau III: Etude de la coloration des verres. Domaines de température de traitement selon les verres utilisés.

Traitement par l'argent	Verre flotté-face supérieure	420°C - 620°C
	Verre flotté-face inférieure	250°C - 620°C
	Verre à vitres	480°C - 620°C
Traitement par le cuivre	Verre flotté-face inférieure	450°C - 620°C

Les durées de traitement ont été choisies de façon à suivre la cinétique de coloration à une température donnée. Ces durées peuvent atteindre 24 heures.

Les spectres d'absorption représentant la variation du pourcentage de transmission (% t) en fonction de la longueur d'onde λ en nm, ont été enregistrés à l'aide de spectrophotomètres U.V.-visible PYE UNICAM et SPECORD.

Les colorations obtenues vont du jaune au marron pour l'argent et du rose au rouge pour le cuivre. Le degré de coloration dépend de la température et du temps de traitement, du type de verre et de la composition de la pâte.

La figure 2 montre l'influence du type de verre traité dans les conditions opératoires suivantes: un temps de traitement τ de 10 ou 15 mn et une température de 555°C. La bande d'absorption dans l'intervalle compris entre 360 et 470 nm est due à l'argent. Cette bande se présente sous une forme bien prononcée à 420 nm pour le verre à vitres et s'élargit pour le verre flotté (f.s.) jusqu'à devenir presque un palier dans le cas du verre flotté (f.i.). Cette bande à 420 nm est attribuée à la présence de colloïdes d'argent métallique [15]. Dans la face

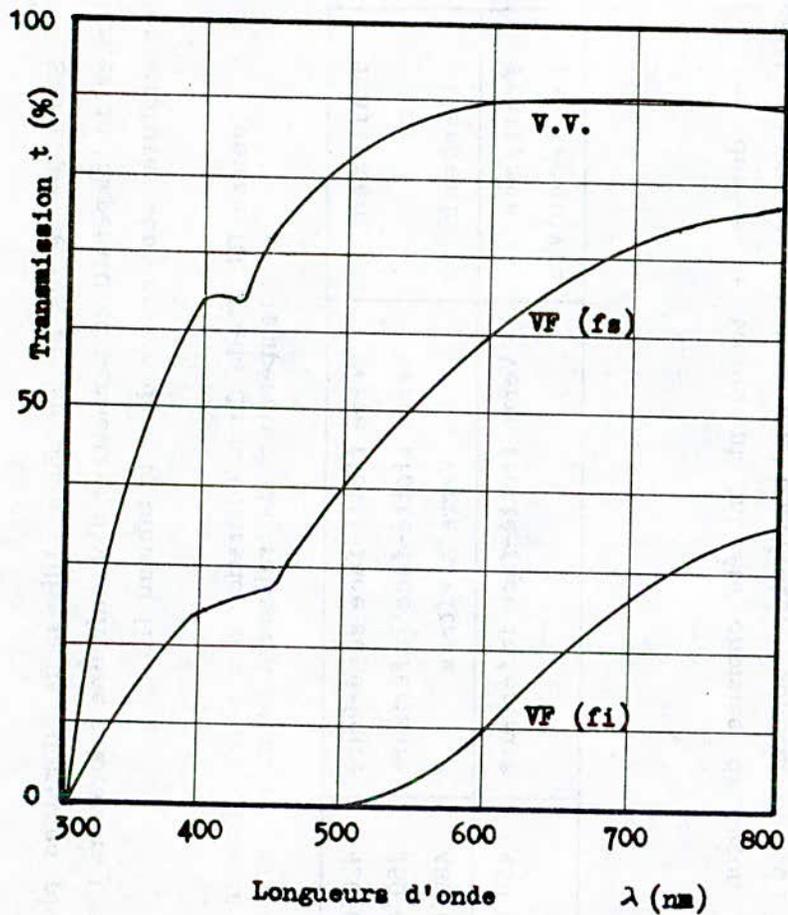


Figure 2 : Influence du type de verre
à $T = 555^{\circ}\text{C}$ et $\tau = 10$ mn.

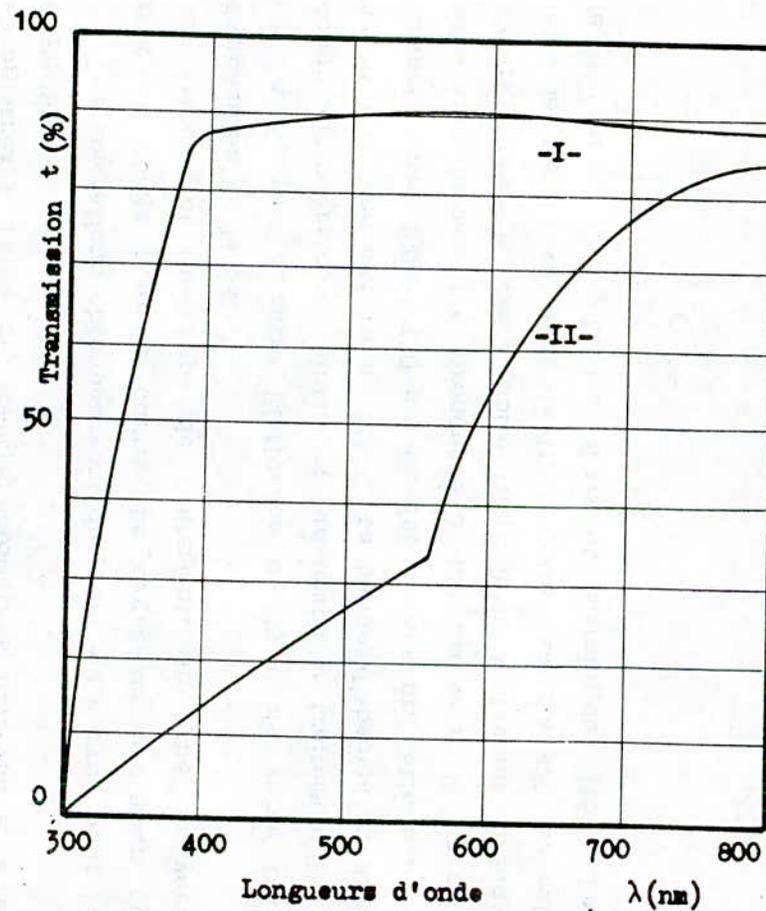


Figure 3 : Coloration du verre flotté (fi) par le sulfate
de cuivre pentahydraté.

- I - Verre non traité.
- II- Verre traité à $T = 615^{\circ}\text{C}$ et $\tau = 30$ mn.

inférieure du verre flotté, la présence d'étain à 2% favorise la formation de ces agrégats d'argent. La face supérieure ne contenant que 0,1 à 0,2% d'étain, permet quant à elle d'obtenir une coloration intermédiaire entre celle du verre flotté (f.i.) et celle du verre à vitres sans étain [16].

La figure 3 représente le spectre d'absorption du verre flotté traité au sulfate cuivrique pentahydraté, à une température de 615°C et durant 30 mn. L'on constate que la pénétration du cuivre dans le verre flotté donne directement une coloration rouge. L'absorption à 570 nm environ est due à la formation de colloïdes ou d'agrégats de cuivre métallique issus de la réduction du cuivre par l'étain [17]. Quand la couleur devient suffisamment intense, une coloration rouge rubis est atteinte, identique à celle des verres rubis à l'or.

A partir des spectres d'absorption, nous avons tracé les courbes de densité optique D.O. en fonction du temps τ . Nous présentons sur la figure 4, les courbes de densité optique en fonction de $\sqrt{\tau}$, à différentes températures, pour le verre flotté (f.i.) traité au nitrate d'argent de concentration fixe. Les pentes des courbes à l'origine augmentent avec une élévation de température, tandis que le temps nécessaire à la saturation de la coloration devient plus faible. La coloration due à la présence d'agrégats d'argent métallique, eux-mêmes formés par réduction des ions d'argent ayant diffusé dans le verre, est d'autant plus intense que la diffusion de ces ions et leur réduction sont importantes, sous l'action d'une température élevée. En effet, ceci se remarque lorsque la température de traitement augmente et notamment au-delà de 400°C.

Nous pouvons également obtenir à partir des courbes de la figure 4 et pour une valeur de densité optique donnée, soit un degré de coloration désiré, plusieurs couples de valeurs de température et de temps de traitement. Par exemple, pour une valeur de densité optique de 0,5, sept couples de température et de temps de traitement sont déduits dont:

* Premier couple: température : 455°C.
 temps : 8 mn.

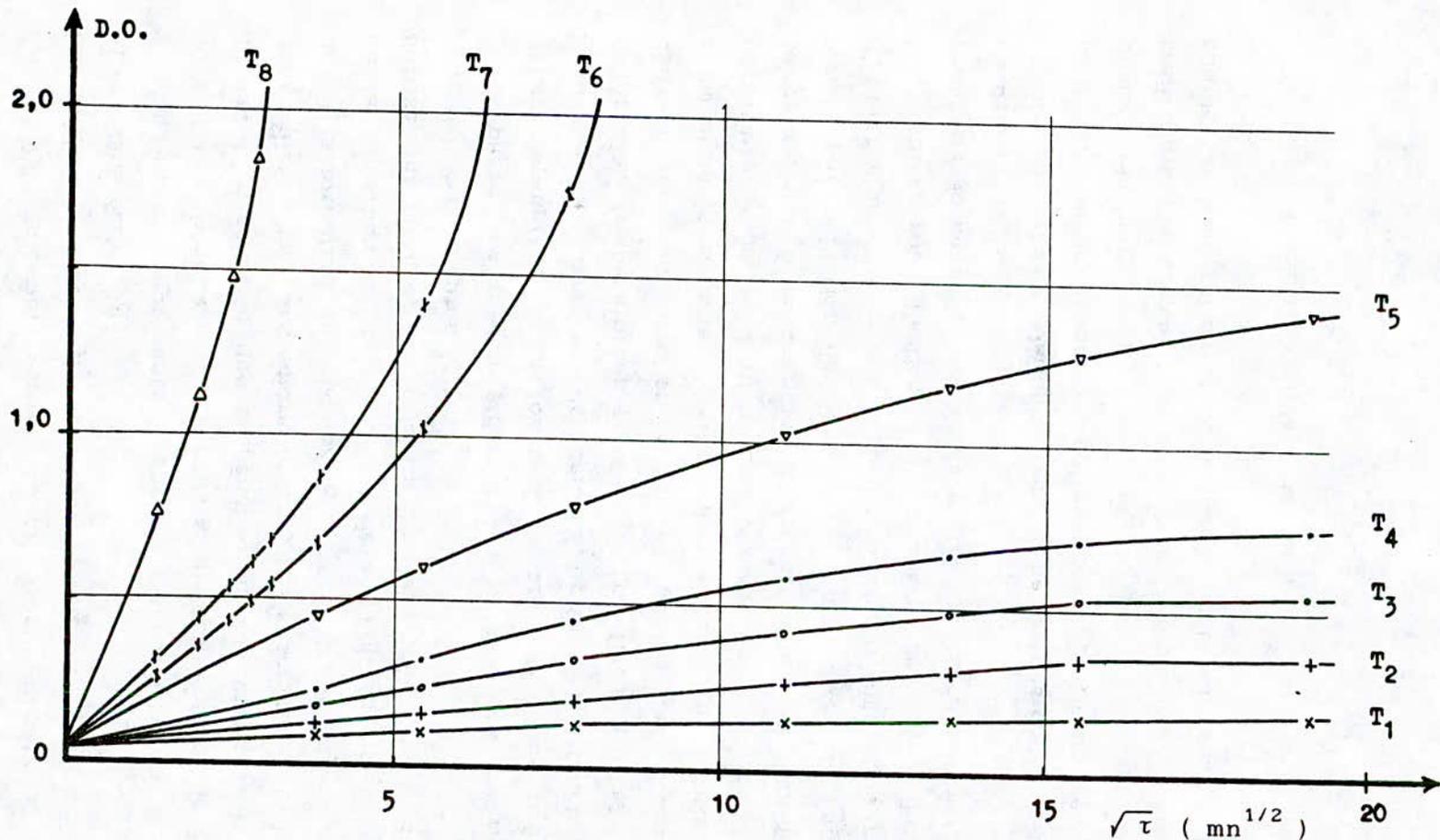


Figure 4 : Courbes des densités optiques en fonction du temps ($DO = f(\sqrt{\tau})$) à différentes températures pour le verre flotté face inférieure traité au nitrate d'argent.

$T_1 = 225^\circ\text{C}$; $T_2 = 285^\circ\text{C}$; $T_3 = 325^\circ\text{C}$; $T_4 = 355^\circ\text{C}$;
 $T_5 = 385^\circ\text{C}$; $T_6 = 455^\circ\text{C}$; $T_7 = 485^\circ\text{C}$; $T_8 = 525^\circ\text{C}$.

* Deuxième couple: température : 325°C.
temps : 180 mn.

Par ailleurs, l'étude du traitement du verre flotté face inférieure par deux ions simultanément (argent et cuivre) a été menée. Les spectres d'absorption obtenus à une température de 600°C et un temps de traitement de 60 mn sont présentés sur la figure 5. L'examen des courbes montre que la coloration marron ambrée se rapproche bien plus de celle obtenue par l'argent que par le cuivre. Aussi, nous pouvons suggérer que le cuivre joue le même rôle d'agent réducteur que l'étain, accentuant l'intensité de la coloration.

II-2-c Profils de diffusion

Les profils de diffusion ont été enregistrés à l'aide d'une microsonde électronique quantitative CAMEBAX automatisée.

A titre d'exemple, nous présentons sur la figure 6, les profils de concentration obtenus lors de traitements du verre flotté (f.i.) par le chlorure cuivreux, par le chlorure d'argent et dans le cas d'un traitement simultané par le cuivre et l'argent. La température et le temps de traitement ont été fixés respectivement à 600°C et 60 minutes. Tout d'abord, nous remarquons que le profil de concentration de l'étain reste inchangé et que l'allure des courbes de diffusion demeure similaire et rappelle celle de la fonction:

$$f(x) = \exp(-x^2) \quad (1)$$

Les profils de concentration que nous avons tracés correspondent en pratique, à l'application d'une couche mince contenant une concentration C_0 sur une surface plane d'un solide infini [1,10]. La solution de la loi de FICK [18], s'écrira:

$$C(x,\tau) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi D \tau}} \exp\left(-\frac{x^2}{4 D \tau}\right) \quad (2)$$

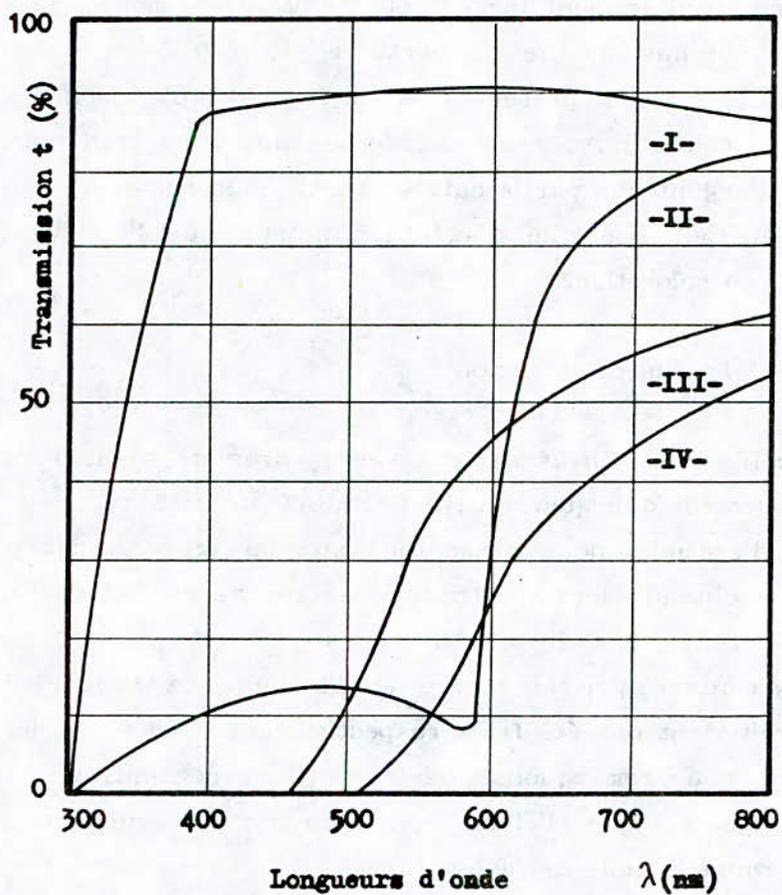


Figure 5 : Coloration par deux ions simultanément

$T = 600^{\circ}\text{C}$ et $\tau = 60$ mn.

- I - : Verre non traité.

- II - : CuCl.

- III - : AgCl.

- IV - : CuCl + AgCl.

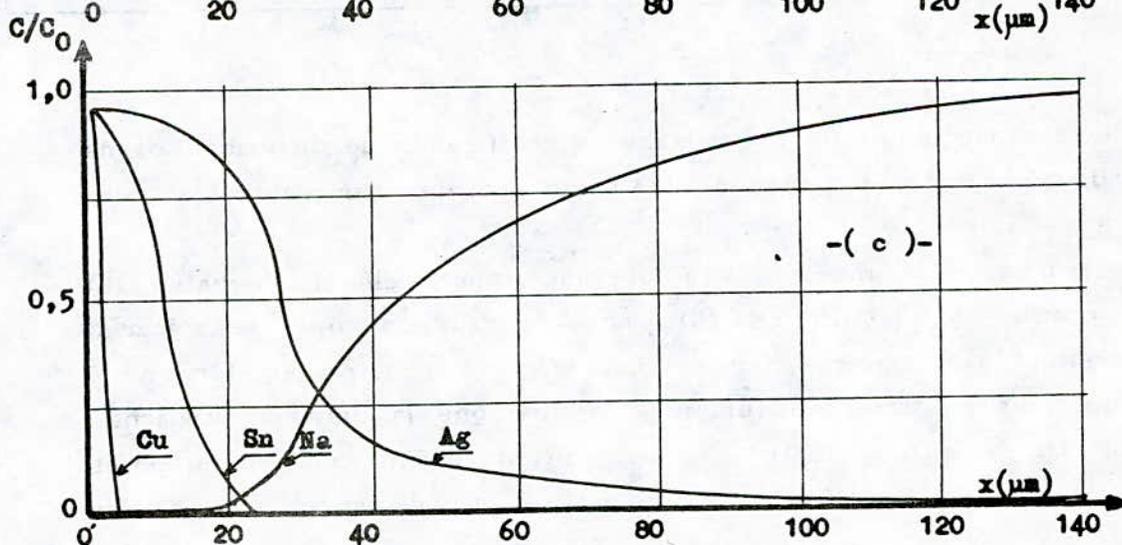
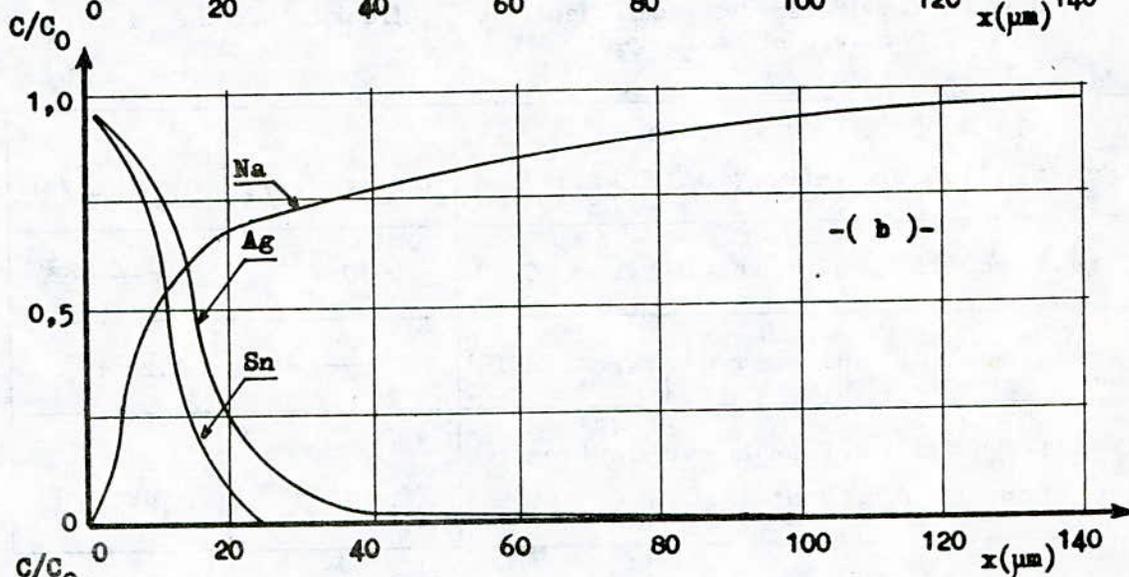
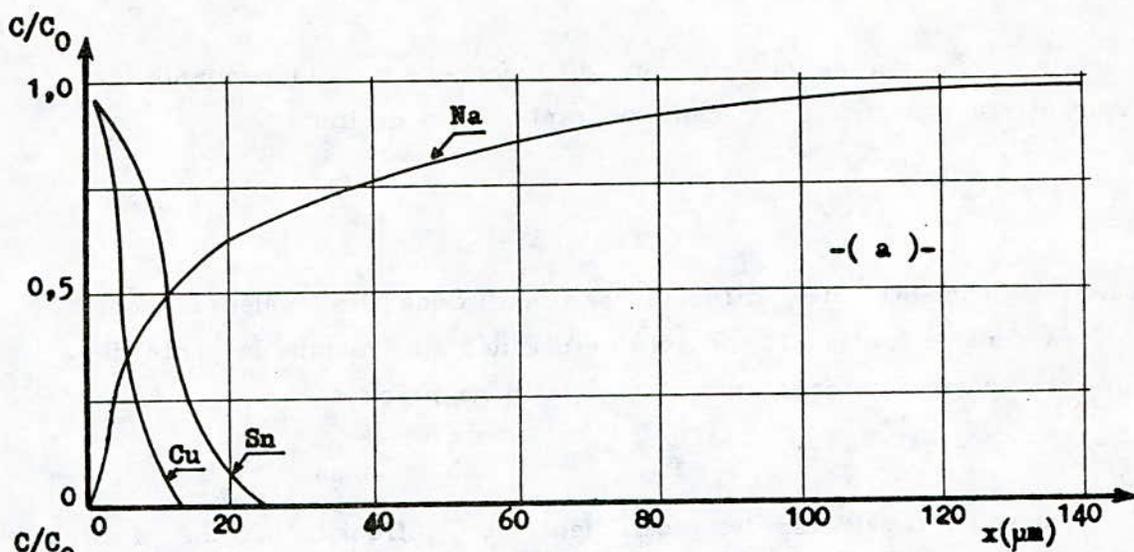


Figure 6 : Profils de concentration lors du traitement par deux ions

$T = 600^\circ\text{C}$ et $\tau = 60$ mn.

(a) : CuCl.

(b) : AgCl.

(c) : CuCl + AgCl.

La détermination de la constante diffusionnelle D , indépendante de la concentration, se fait en traçant le graphe de la droite:

$$\text{Lg } C = f (x^2) \quad (3)$$

Les coefficients de diffusion moyens, dont les valeurs sont reportées dans le tableau IV, ont été déterminés en évaluant la pente de chaque droite ainsi obtenue avec les échantillons précités.

Tableau IV: Valeurs des coefficients de diffusion moyens du cuivre et de l'argent.

T 600°C $\tau = 60 \text{ mn}$ Echantillon de verre flotté (f.i.)	D_{Cu} (cm ² /s)	D_{Ag} (cm ² /s)
Traitement au chlorure cuivreux (CuCl)	$3 \cdot 10^{-11}$	—
Traitement au chlorure d'argent (AgCl)	—	$1,25 \cdot 10^{-9}$
Traitement simultané aux chlorures cuivreux et d'argent (AgCl)	$3 \cdot 10^{-12}$	$1,85 \cdot 10^{-9}$

Nous remarquons que ces valeurs de coefficients de diffusion moyens sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par d'autres auteurs [11,19].

Cependant, en superposant la fonction exponentielle de l'équation (2) aux profils de la figure (6), nous constatons que les écarts, relativement minimes aux faibles distances de pénétration, tendent à devenir plus sensibles au fur et à mesure que la distance augmente. Aussi, les valeurs des coefficients de diffusion ainsi déterminées (tableau IV), ne peuvent être qu'indicatives et valables qu'à de faibles

distances de pénétration. Les écarts pourraient n'être que le résultat d'erreurs de mesures; cependant, les conditions opératoires ayant imposé un temps et une température constants, le seul paramètre dont pourrait dépendre le coefficient de diffusion est la concentration à une profondeur de pénétration donnée.

Une dépendance de D vis-à-vis de la concentration C a déjà été envisagée par plusieurs auteurs [1,10,11], pour des verres multicomposés, comme dans notre cas. De ce fait, le coefficient de diffusion s'évalue préférentiellement à l'aide de l'équation suivante:

$$D_{(C_i)} = - \frac{1}{2 \tau} \frac{\partial x}{\partial C} \int_0^{C_i} x \, dC \quad (4)$$

où D est déterminé pour une concentration C_i donnée.

En utilisant la méthode de BOLTZMANN-MATANO pour la résolution de l'équation (4), nous avons obtenu des valeurs de coefficients de diffusion correspondant respectivement à:

- * $C_1 = 0,9 C_0$ (partie supérieure non linéaire des courbes),
- * $C_1 = 0,5 C_0$ (partie approximativement linéaire des courbes),
- et $C_1 = 0,1 C_0$ (partie inférieure non linéaire des courbes).

Ces valeurs de coefficients de diffusion ont été rassemblées dans le tableau V.

Nous remarquons que les valeurs obtenues se rapprochent de celles du tableau IV pour des rapports C_1/C_0 égaux à 0,9 et 0,5 alors qu'elles diffèrent sensiblement pour une concentration C_1 égale à 0,1 C_0 .

Tableau V: Valeurs des coefficients de diffusion du cuivre et de l'argent en fonction de la concentration.

T 600°C $\tau = 60$ mn Verre flotté (f.i.)		D_{Cu} (cm ² /s)	D_{Ag} (cm ² /s)
verre traité au CuCl	$C_1 = 0,9 C_0$	$3 \cdot 10^{-11}$	—
	$C_2 = 0,5 C_0$	$4 \cdot 10^{-11}$	—
	$C_3 = 0,1 C_0$	10^{-12}	—
verre traité à l'AgCl	$C_1 = 0,9 C_0$	—	$1,71 \cdot 10^{-9}$
	$C_2 = 0,5 C_0$	—	$2,08 \cdot 10^{-9}$
	$C_3 = 0,1 C_0$	—	$0,65 \cdot 10^{-10}$
verre traité à l'AgCl et au CuCl simultanément	$C_1 = 0,9 C_0$	$5 \cdot 10^{-12}$	$1,98 \cdot 10^{-9}$
	$C_2 = 0,5 C_0$	$5 \cdot 10^{-12}$	$2,44 \cdot 10^{-9}$
	$C_3 = 0,1 C_0$	$9 \cdot 10^{-12}$	$8,02 \cdot 10^{-9}$

Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que la fonction exponentielle de l'équation (2) tend rapidement à devenir indépendante de la profondeur x de pénétration quand celle-ci augmente. Les profils correspondants tendront donc rapidement vers une concentration nulle quand x augmente. Ainsi, l'équation (2) ne tient plus compte des valeurs de profondeur de pénétration au-delà d'une certaine limite, alors que l'équation (4) explicitant la dépendance de D en fonction de la concentration, fait ressortir cette correspondance.

Nous en déduisons donc que les valeurs de D calculées à l'aide de l'équation (4) et reportées dans le tableau V, reflètent plus fidèlement les valeurs réelles de coefficient de diffusion, à la fois en fonction de la concentration et de la distance de pénétration.

Nous notons également que les valeurs de D diffèrent bien plus dans le cas du cuivre que dans le cas de l'argent. Nous pouvons expliquer ces

différences en faisant intervenir les rayons ioniques des éléments mis en jeu. En effet, dans le cas du traitement par le cuivre uniquement, l'ion cuivreux Cu^+ , de rayon égal à 9,6 nm va être échangé avec l'ion sodium Na^+ de même rayon (9,5 nm) et ce, de manière réversible. Aussi, la profondeur de pénétration de l'ion cuivreux dans le verre flotté n'est que de 20 μm environ.

Lors de l'échange Ag-Na, l'ion Ag^+ de rayon 12,5 nm va forcer le réseau vitreux et sera donc échangé de manière irréversible. C'est ainsi que nous notons, dans les mêmes conditions opératoires, un coefficient de diffusion plus élevé et une pénétration plus importante (100 μm).

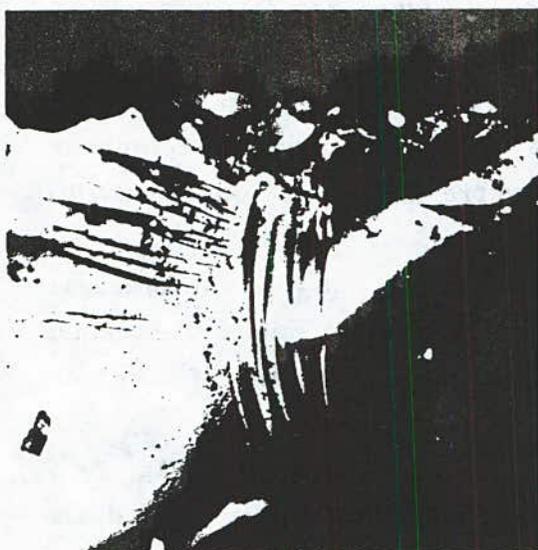
Dans le cas du mélange, les échanges permis sont d'une part, $\text{Ag}^+ - \text{Na}^+$, $\text{Cu}^+ - \text{Na}^+$ et d'autre part, $\text{Ag}^+ - \text{Cu}^+$. Nous avons alors une diminution de la concentration de Cu^+ dans le verre. Cette remarque est bien illustrée sur la figure 6-c. Cette diminution est peut-être accentuée par le fait que le Cu^+ peut également servir d'agent réducteur avec formation de Cu^{2+} . L'ion cuivrique, ayant un rayon ionique bien plus faible (7,0 nm), peut rediffuser vers la pâte.

II-2-d Etude de la couche de diffusion

Les colorations causées par la présence de colloïdes métalliques, ainsi que les profils des espèces migratrices, nous ont suggéré l'observation de la couche de diffusion, au microscope optique.

Ainsi, en opérant des cassures sur des échantillons traités et non traités, nous avons pu mettre en évidence une couche de diffusion apparemment différente de celle de la matrice du verre [16]. L'inspection de cette couche de diffusion donne non seulement son épaisseur, mais permet surtout de noter l'évolution de sa structure, en fonction du temps de traitement.

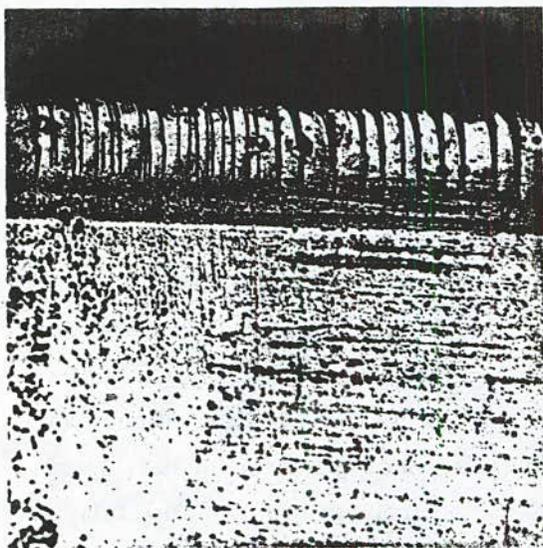
C'est ainsi que l'observation de quatre échantillons de verre flotté face inférieure, dont un non traité, a permis de mettre en évidence la différence entre le faciès de rupture d'une face inférieure non traitée - illustré par la micrographie n°1 - et celui de cette même face traitée au nitrate d'argent, à 455°C et durant respectivement 5, 20 et 45 minutes



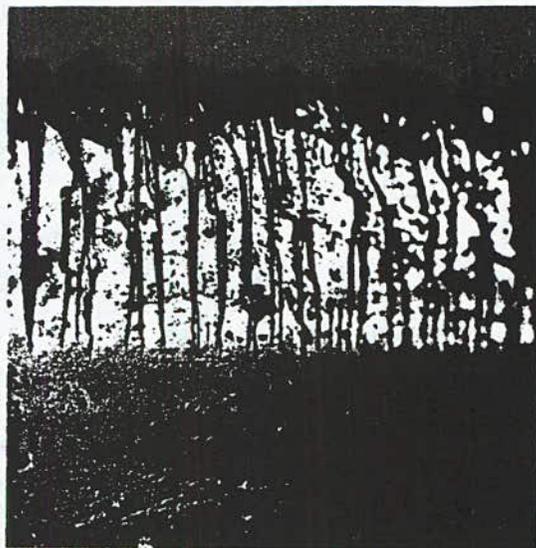
Micrographie N°1 : Faciès de
rupture du verre non traité



Micrographie N°2 : Couche de
diffusion pour un temps de 5 mn.



Micrographie N°3 : Couche de
diffusion pour un temps de 20mn.



Micrographie N°4 : Couche de
diffusion pour un temps de 45 mn .

Micrographies d'un verre flotté, face inférieure, traité à
l'AgNO₃ (Agrandissement x 200).

Evolution de la couche de diffusion pour différents temps de
traitement (5, 20 et 45 minutes).

(micrographies n°2,3 et 4).

L'observation de ces trois dernières micrographies montre qu'il existe un début de structuration de la couche superficielle par rapport à la matrice du verre. Cette structuration se fait dans le même sens que la diffusion. Ainsi, l'évolution de la couche de diffusion est indiquée d'une part, par l'épaisseur qui devient de plus en plus importante lorsque le temps de traitement augmente et d'autre part, par la structuration qui, faible au début, devient plus marquée à des temps plus longs.

CONCLUSION

L'étude a porté sur les traitements superficiels du verre plat en vue d'améliorer ses propriétés mécaniques, chimiques et optiques.

Parmi les méthodes préconisées, nous avons choisi tout d'abord, le revêtement oxydométallique car il permet d'obtenir des verres colorés qui sont utilisés comme filtres pour des gammes de longueurs d'onde données. Ainsi, le revêtement à base de cuivre étudié montre que le verre à vitres peut être considéré comme un verre protecteur contre les rayonnements énergétiques.

De plus, l'addition de chlorure stanneux à la solution à base de cuivre a montré une décoloration quasi-totale de l'échantillon et une brillance de sa surface. Ce phénomène intéressant peut être mis à profit pour compenser certaines colorations indésirables apportées par des impuretés dans les verres industriels.

La deuxième méthode de traitement étudiée a été la trempe chimique. Au contact de pâtes à base de sels d'argent et de cuivre, le verre à vitres et le verre flotté donnent des gammes de couleur allant respectivement du jaune au marron ambré et du rose au rouge rubis. Le traitement par les deux ions simultanément a conduit à une coloration se rapprochant bien plus de celle obtenue par l'argent seul; celle-ci étant nettement plus intense. Par ailleurs, l'étude des profils de concentration montre dans le cas du traitement au cuivre, que la

profondeur de pénétration de celui-ci n'est que d'environ 20 μm , tandis que lors du traitement à base d'argent, la couche de diffusion des ions d'argent atteint 100 μm . Les coefficients de diffusion calculés sont en bon accord avec ceux cités par d'autres auteurs. La détermination de ces coefficients a montré que la méthode de BOLTZMANN-MATANO est la plus adéquate. L'argent du fait de son rayon ionique (12,5 nm) supérieur à celui du sodium (9,5 nm), peut effectivement, par sa diffusion forcée, mettre les couches superficielles en état de compression. Aussi, la résistance mécanique en est accrue, ce qui est confirmé par les valeurs de microdureté observées. Quant à la résistance chimique, celle-ci est améliorée en raison de la substitution irréversible du sodium par l'argent.

Le traitement simultané par les deux ions cuivre et argent, montre une profondeur de pénétration plus grande et une augmentation de la quantité totale diffusée d'argent. Ceci confirme bien les résultats obtenus lors de l'étude de la coloration. Enfin, l'observation d'un faciès de rupture au microscope met en évidence un début de structuration dans la couche de diffusion.

L'étude de la diffusion ainsi présentée n'est qu'une ébauche et mériterait d'être approfondie par l'utilisation d'autres méthodes d'analyse de surface élaborées.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. ZARZYCKI, *Le verre et l'état vitreux*, Masson, Paris, (1982).
- [2] E. LAMBERT, J. LELONG, C. CHARLET, A. JELLI, *Silicat. Indust.*, 39, 9, p237, (1974).
- [3] S. BAKHTIK, V. PASPIKHAL, *Anoblissement du verre*, Littérature de construction, Moscou, (1970).
- [4] L.D. BOGOMOLOVA, V.A. GANSHIN, *J. of Non Cryst. Solids*, 45, p249, (1981).
- [5] A. AHMED, *Proc. XI International Congress on Glass*, Prague. (1977).
- [6] S. SAKKA, K. KAMIYA, *J. of Non Cryst. Solids*, 52, p77, (1982).
- [7] S. SARYOO PRASAD, *Glass and Ceramic Bulletin*, 25, 2, p38, (1978).
- [8] E. BATOCHI, A. MONTENERO, M. BETTELINI, A. SOTGIUI, *J. of Non Cryst. Solids*, 46, p203, (1981).
- [9] F. YAGOUB, D. LYAKOV, *Ier Colloque National de Chimie*, Alger, (1982).
- [10] G.H. FRISHAT, *Diffusion in oxide glasses*, Trans. Techn. Publication, Ohio, (1975).
- [11] R. MEISTRING, G.H. FRISHAT, H.W. HENNICKE, *Proc. X International Congress on Glass*, Kyoto, (1974).
- [12] D. FRANCOIS, *Essais mécaniques*, Métallurgie, Techniques de l'Ingénieur, M123, Paris, (1984).
- [13] G.H. FRISHAT, *J. of Non Cryst. Solids*, 3, p4, (1970).
- [14] L.L. MUKHINA, *Soviet J. Glass Phys. Chem. Consultants Bur. Transl.*, 5, 4, p375, (1979).
- [15] J.E. SHELBLY, *J. of Non Cryst. Solids*, 52, p107, (1982).
- [16] F. YAGOUB, D. LYAKOV, *Proc. XIII International Congress on Glass*, Hambourg, (1983).
- [17] G.H. FRISHAT, T. RICHTER, A.M. KLONKOWSKI, *Glastech. Ber.*, 56, p107, (1982).
- [18] J. CRANK, *The mathematics of diffusion*, Clarendon Press, Oxford, (1957).
- [19] R. TERAJ, R.HAYAMI, *J. of Non Cryst. Solids*, 18, p217, (1978).

- [1] ...
- [2] ...
- [3] ...
- [4] ...
- [5] ...
- [6] ...
- [7] ...
- [8] ...
- [9] ...
- [10] ...
- [11] ...
- [12] ...
- [13] ...
- [14] ...
- [15] ...
- [16] ...
- [17] ...
- [18] ...
- [19] ...
- [20] ...
- [21] ...
- [22] ...
- [23] ...
- [24] ...
- [25] ...
- [26] ...
- [27] ...
- [28] ...
- [29] ...
- [30] ...
- [31] ...
- [32] ...
- [33] ...
- [34] ...
- [35] ...
- [36] ...
- [37] ...
- [38] ...
- [39] ...
- [40] ...
- [41] ...
- [42] ...
- [43] ...
- [44] ...
- [45] ...
- [46] ...
- [47] ...
- [48] ...
- [49] ...
- [50] ...

TECHNIQUES D'EXTRACTION APPLIQUEES AUX ESPECES FORESTIERES :

LE CEDRE

ANALYSES CHROMATOGRAPHIQUES DE L'EXTRAIT

M.Y. BOUMGHAR*et R. BELABBES

DEPARTEMENT GENIE CHIMIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE D'ALGER

ملخص :
هذا العمل يقدم نتائج بحث أجرى على تقنيات استخلاص مطبقة الى فصل ذابسي وهو الارز، و دراسة تحليلية لزيت عطرية مستخلصة من خشبه .

Résumé :

Ce travail présente les résultats d'une recherche menée sur les techniques d'extraction appliquées à une espèce forestière, en l'occurrence le cèdre, et l'étude analytique de l'huile essentielle extraite de son bois.

Abstract :

This work presents the results of study allowed on extraction technicals applied to the cedar, and analytical study of essential oil extracted from the cedarwood.

* Ce travail fait partie de la thèse de magister soutenue

le 22 Mars 1989.

I. Introduction

Une des valorisations possibles des espèces forestières que nous avons envisagée est l'extraction de leurs huiles essentielles dont l'importance commerciale est considérable, tant il est vrai qu'elles trouvent des applications dans les domaines les plus variés allant des industries alimentaires aux industries pharmaceutiques en passant par les cosmétiques et les parfums. Notre intérêt s'est porté sur le bois de cèdre vue la haute valeur ajoutée de son huile et sa relative abondance en Algérie et notamment dans les parcs nationaux du Djurdjura, Khenchela, Chréa,...

Les huiles essentielles contenues dans les tissus végétaux peuvent être extraites aussi bien par entraînement à la vapeur ou par distillation à l'eau, que par épuisement dans des solvants organiques, de certaines parties spécifiques de la plante (1).

Parmi les procédés d'extraction, le plus largement utilisé reste l'entraînement à la vapeur d'eau. A cet effet, la conception d'une installation pilote d'extraction combinant l'hydrodistillation et l'entraînement à la vapeur a été menée suivie de sa réalisation pratique (2, 3, 4).

La mise au point de l'appareillage a nécessité l'étude de l'influence de certains paramètres d'optimisation tels que temps de distillation, degré de division de la charge, masse admissible par plateau, débit de vapeur, ...

Quant à la qualité de l'huile de cèdre extraite de son bois, celle-ci a été évaluée en mesurant d'une part ses propriétés physico-chimiques, et d'autre part en procédant à l'analyse de ses constituants majeurs par chromatographie en phase gazeuse.

Enfin, une distillation de l'huile menée sous vide pour éviter les artéfacts a fourni plusieurs fractions soumises à leur tour à une analyse chromatographique couplée à la spectrométrie de masse.

II. Appareillage : Conception et réalisation

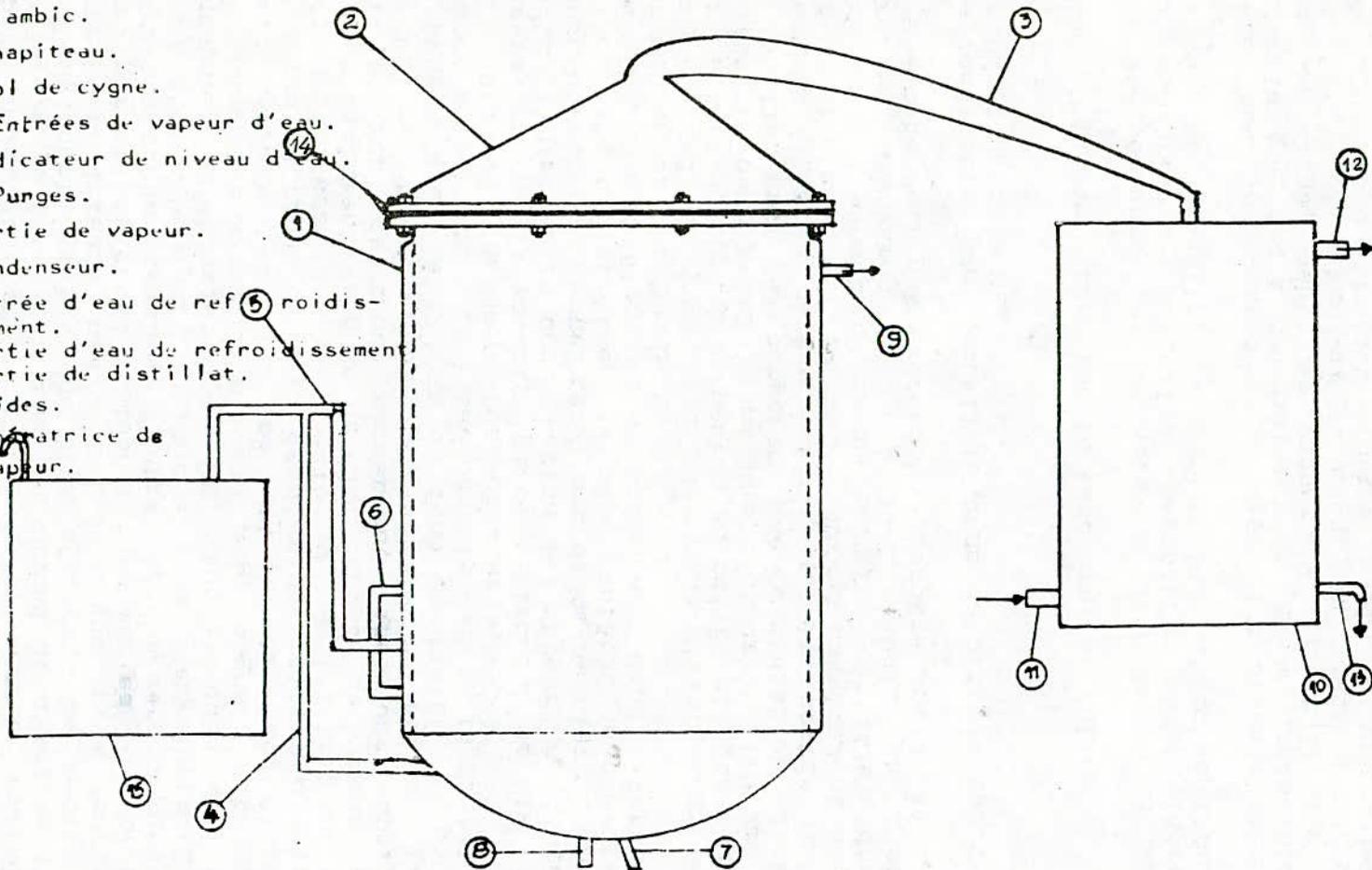
Toute installation et équipement d'extraction nécessite, au préalable, de définir la taille et le type de l'opération. Aussi, avons-nous choisi, sur la base d'expériences préliminaires et de travaux antérieurs (5, 6), une taille pilote et un type d'extraction combinant l'hydrodistillation et l'entraînement à la vapeur. Outre la chaudière génératrice de vapeur, l'alambic ou distillateur et le condenseur constituent les deux parties essentielles de l'appareillage, comme le montre la figure 1 représentant le schéma de l'installation réalisée. La chaudière se présente sous la forme d'un bac parallélépipédique de dimensions en mm (700 x 600 x 500) surmonté, à sa partie supérieure, d'une sortie de vapeur commandée par une vanne de diamètre 38,1 mm soit 1,5 inch, et d'une soupape de sécurité (6).

Le contrôle du niveau d'eau de la chaudière est assuré par un tube en verre fixé le long de la paroi latérale externe du bac. Le chauffage est réalisé par six (06) résistances immergées dans l'eau et alimentées, deux à deux, par trois disjoncteurs; chacun d'entre eux débitant une puissance électrique de 2,31 Kw.

L'étanchéité de cette génératrice est assurée par des joints en caoutchouc. Enfin, dans un souci de minimiser les pertes de

Figure 1 : SCHEMA DE L'INSTALLATION

- ① Alambic.
- ② Chapiteau.
- ③ Col de cygne.
- ④ ⑤ Entrées de vapeur d'eau.
- ⑥ Indicateur de niveau d'eau.
- ⑦ ⑧ Punges.
- ⑨ Sortie de vapeur.
- ⑩ Condenseur.
- ⑪ Entrée d'eau de refroidissement.
- ⑫ Sortie d'eau de refroidissement.
- ⑬ Sortie de distillat.
- ⑭ Brides.
- ⑮ Génératrice de vapeur.



chaleur par conduction et convection naturelle, toutes les faces du bac sont recouvertes de plaques d'amiante.

L'alambic ou cucurbite (7) a été conçu pour mener deux types d'opération, en l'occurrence l'entraînement à la vapeur et la distillation mixte.

La cucurbite en cuivre est constituée d'un premier cylindre de diamètre 476/478 mm plongeant dans un second de diamètre 498/500 mm servant de double paroi. Ces deux cylindres se terminent, à leur extrémité supérieure, par un col de cygne et, à leur partie inférieure, par des calottes hémisphériques munies de robinets de purge permettant de temps à autre, l'évacuation des eaux condensées à l'intérieur de l'alambic et de son enveloppe. Sur les parois internes du premier cylindre, sont soudés des ergots servant de support aux quatre plateaux sur lesquels est répartie la charge de matière végétale. Ces plateaux sont des disques de cuivre perforés de trous de 1 mm de diamètre; chacun d'entre eux étant distant de ses voisins de 10 mm. A l'intérieur de ce cylindre, est également disposé un distributeur de vapeur enroulé en spirale et muni de trous permettant ainsi une répartition uniforme de la vapeur dans la cucurbite. Notons que ce distributeur est placé à 180 mm du fond de l'alambic; pour lui éviter d'être en contact avec l'eau dans le cas de la distillation mixte, et à 80 mm du premier plateau de charge.

Par ailleurs, dans la double paroi, circule de la vapeur permettant de minimiser la condensation des vapeurs à l'intérieur de l'alambic ou encore de chauffer l'eau de ce dernier, lorsque la distillation mixte est utilisée. De même manière, pour éviter que les vapeurs d'huile et d'eau ne se condensent dans le chapiteau, ce dernier est enveloppé d'amiante.

A la sortie du col de cygne, les vapeurs arrivent au niveau du condenseur. Il est du type à serpentin en cuivre plongeant dans un cylindre fait du même métal ayant une hauteur de 470 mm et un diamètre de 310 mm. Il comporte une circulation d'eau de refroidissement et à sa partie inférieure, une sortie pour les condensats d'huile et d'eau. Selon les normes usuellement admises, un bon condenseur permet de recueillir un distillat dont la température est d'environ de 25 à 30°C, tandis que l'eau de refroidissement ne doit pas excéder une température de 80°C, à sa sortie.

Enfin, les condensats sont recueillis dans de grandes éprouvettes jouant le rôle de receveur.

III. Influence des paramètres sur le rendement en huile

Sur la base d'expériences préliminaires et afin de déterminer les conditions opératoires optimales permettant d'atteindre le meilleur rendement en huile, cinquante cinq extractions ont été effectuées.

Ces dernières nous ont permis de préciser l'influence de divers paramètres tels que degré de division et masse admissible par plateau de la charge, débit de vapeur, localisation des sites d'huile et âge du tronc d'arbre. Quant au temps d'extraction adéquat, celui-ci a pu être déterminé et évalué à quatre heures, lors des extractions préliminaires.

III.1 Degré de division de la charge et masse admissible par plateau

Le bois de cèdre utilisé lors de cette étude est issu d'un même tronc d'arbre mort du Djurdjura, dépourvu de son écorce, de 58 cm de diamètre et long de 83 cm. L'influence du degré de division du matériel végétal a été menée sur des échantillons parallélépipédiques de coeur et d'aubier de ce bois, répartis en dimensions différentes; le cinquième et dernier échantillon, quant à lui, se présente sous forme de sciure. A cet effet, nous avons regroupé dans le tableau I ci-dessous, les dimensions moyennes de ces échantillons, et afin de comparer leur degré de division, nous avons considéré notamment leurs épaisseurs.

Tableau I : Dimensions moyennes des échantillons

Degré de division	A	B	C	D	E(sciure)
Longueur L(mm)	50,1	21,7	48,5	42,2	---
Largeur l(mm)	11,5	7,6	24,5	15,1	---
Epaisseur e(mm)	10,5	5,4	2,9	0,75	---

Notons, par ailleurs, que pour une même charge, plus les dimensions de l'échantillon sont petites, plus le volume qu'il occupe est grand. Aussi, avons-nous représenté sur la figure 2, en maintenant constant le débit de vapeur d'eau à 1,2 l/h, le rendement en huile obtenu pour chacun des cinq échantillons en fonction de diverses charges par plateau, en prenant toutefois pour charge maximale, celle pour laquelle le plateau est recouvert uniformément sans être tassé.

Rendement en huile
(%)

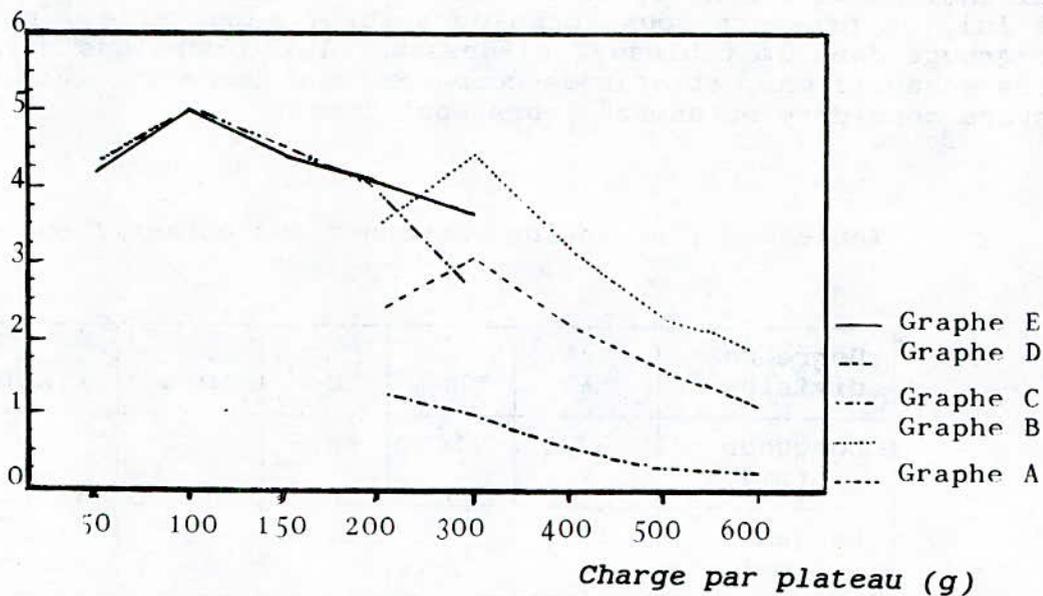


Figure 2 : Rendement en huile en fonction de la charge par plateau pour chacun des cinq échantillons (A, B, C, D et E).

Le tableau II présente les valeurs ainsi obtenues.

Tableau II : Influence du degré de division de la charge et de la masse admissible par plateau sur le rendement en huile.
Débit de vapeur constant = 1,2 l/h

Conditions opératoires	Degré de division	Charge par plateau(g)	Rendement en huile (%)
. Puissance de chauffe: 2,31 kW	A	200	2,37
		300	3,07
		400	2,18
		500	1,59
		600	1,15
	B	200	3,50
		300	4,43
		400	3,21
		500	2,28
		600	1,83
. Débit de vapeur: 1,2 l/h	C	100	0,85
		200	1,32
		300	0,99
		400	0,58
		500	0,32
		600	0,24
	D	50	4,25
		100	5,03
		150	4,53
		200	3,95
. Temps de distillation: 4 h	E	300	2,61
		50	4,15
		100	4,99
		150	4,40
		200	4,05
		300	3,65

L'examen de ce tableau II et de la figure 2 montre les faits suivants :

- L'allure des courbes est identique, en effet, chacune d'entre elles présente une valeur de rendement maximale correspondant à une charge optimale n'excédent pas toutefois 300 g. Cette valeur se rattache en fait à la meilleure répartition de la matière végétale sur le plateau.

- Plus l'épaisseur de l'échantillon est faible, plus le rendement

en huile est amélioré, à l'exception de l'échantillon C car ce dernier n'est constitué que d'aubier. Ce meilleur rendement s'explique par une meilleure diffusion de la vapeur à travers le végétal, soit encore une plus grande surface d'échange présentée. A cet effet, nous avons déterminé pour une charge donnée optimale, la surface d'échange présentée par les degrés de division A, B et D.

Les différents résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III ci-dessous.

Tableau III : Rendement en huile et surface d'échange

Degré de division	A	B	D
Surface d'échange d'une particule (mm ²)	2 446	646	1 360
Nombre de particules par gramme de charge	0,39	2,06	6,12
Masse par plateau (g)	300	300	100
Surface totale d'échange par plateau (mm ²)	286 182	399 228	832 320
Rendement (%) pour un débit de 3 l/h	3,26	4,63	5,18

Ce tableau III montre que le rendement en huile augmente avec la surface d'échange; la diffusion de la vapeur à travers l'échantillon végétal est d'autant plus facile que les dimensions des particules sont faibles et notamment l'épaisseur.

III.2 Influence du débit de vapeur

L'influence du débit de vapeur d'eau sur le rendement en huile a été étudiée en faisant varier la puissance de chauffage des résistances immergées dans la chaudière. Toutefois, le débit de vapeur ne doit pas excéder le seuil toléré par la construction du condenseur. Le tableau IV regroupe les résultats obtenus pour chaque degré de division et la charge optimale par plateau.

Tableau IV : Influence du débit de vapeur sur le rendement en huile

Degré de division	A	B	C	D	E
Charge par plateau (g)	300	300	200	100	100
Rendement pour un débit de 1,2 l/h	2,18	3,21	1,32	5,03	4,99
rendement pour un débit de 3 l/h	3,26	4,63	1,73	5,18	5,06
Rendement pour un débit de 6 l/h	1,82	2,23	0,75	3,93	3,01

Ce tableau IV montre qu'il existe comme pour la charge une valeur optimale du débit de vapeur. En effet, les faibles débits peuvent ne pas vaincre et surmonter les forces de frottement dues à la viscosité du mélange de vapeur d'eau et d'huile qui adhèrera ainsi aux parois du col de cygne; tandis que les grands débits pouvant créer des chemins préférentiels réduiront donc le contact de la vapeur avec la matière végétale.

III.3 Localisation des sites d'huile

Nous avons estimé nécessaire de rechercher la partie du bois donnant le meilleur rendement en huile. A cet effet, deux parties du même tronc ont été prises en considération, en l'occurrence le coeur et l'aubier. Placés dans les conditions optimales d'extraction, nous avons étudié l'influence de la partie du tronc sur le rendement en huile que nous présentons dans le tableau V.

Tableau V : Influence de la partie du tronc sur le rendement en huile

Conditions opératoires	Localisation site	Rendement en huile(%)
. Degré de division : D . Puissance de chauffe : 4.62 . Débit de vapeur : 3 l/h . Masse par plateau : 100 g . Temps de distillation: 4 h	Coeur	5,26
	Aubier	3,29
	Mélange	5,18

Nous remarquons que le meilleur rendement est obtenu avec le coeur, toutefois le mélange des deux : coeur et aubier conduisant à un bon rendement nous préconise donc l'utilisation du tronc sans distinction de différentes parties; ce qui nous évitera d'importantes chutes de bois. Enfin, notre intérêt s'est porté sur l'aspect écologique de préservation des forêts en étudiant notamment l'influence de l'âge du tronc sur le pourcentage en huile.

III.4 Influence de l'âge du tronc

En nous plaçant dans les conditions opératoires optimales, nous avons procédé à l'extraction d'huile d'un jeune tronc d'une vingtaine d'années afin de comparer le pourcentage d'essence recueillie à celui déjà obtenu pour un vieux tronc d'arbre mort plus que centenaire. Le tableau VI résume ces valeurs.

Tableau VI : Rendement d'huile extraite selon l'âge du tronc

Conditions opératoires	Age du tronc	Rendement en huile (%)
. Degré de division : D . Puissance de chauffe : 4.62 kW . Débit de vapeur : 3 l/h . Masse par plateau : 100 g . Temps de distillation: 4 h	Vieux	5,18
	Jeune	1,82

La nette différence de rendements observés nous rassure et montre qu'il est préférable d'utiliser les vieux cèdres morts que

d'abattre les jeunes arbres faisant la richesse et, ô combien, la beauté de nos cédraies.

En conclusion, les expériences menées ont permis de mettre au point l'appareillage distillatoire et de déterminer les conditions opératoires optimales de son fonctionnement. Les rendements obtenus ($\approx 5\%$) sont fort encourageants en regard de ceux de l'industrie variant de 3 à 5%. En outre, il est intéressant de noter que les rendements les meilleurs sont obtenus avec de vieux cèdres morts, préservant de la sorte l'aspect environnement de nos parcs naturels.

IV. Etude analytique des huiles essentielles extraites

Afin d'évaluer la qualité de l'essence ainsi extraite, diverses analyses ont été menées, tout d'abord en mesurant ses propriétés physico-chimiques, puis en la soumettant d'une part à l'analyse chromatographique en phase gazeuse et d'autre part, à un fractionnement sous vide suivi d'une analyse couplant la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse.

IV.1 Mesure des propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques classiques des huiles essentielles telles que densité (d), point de congélation, pouvoir rotatoire (α), indice de réfraction (n), indices d'acide et d'ester et solubilité dans l'alcool à 90° exprimée en rapport (V/V), ont été systématiquement mesurées après chaque extraction. Aussi, lors de l'étude de l'influence des paramètres, avons-nous pu constater que les grandeurs physiques de l'essence n'étaient point affectées d'une extraction à l'autre, mais que cependant, celles-ci variaient dans un domaine relativement restreint.

Le tableau VII suivant résume les intervalles de variation de ces propriétés physico-chimiques qui, par ailleurs, semblent être en bon accord avec les valeurs observées, par d'autres auteurs, pour l'huile essentielle du bois de cèdre de l'Atlas marocain (9, 10).

Tableau VII : Propriétés physico-chimiques de l'huile de cèdre extraite comparées celles de l'Atlas marocain

	15 d 4	20 n D	15 α D	Point de congéla- tion(°C)	Indice d'acide I _A	Indice d'ester I _E	Solubilité dans alcool 90 °(V/V) ₁
Valeurs d'huile extraite	0,9487 à 0,9604	1,5097 à 1,5155	+40,22 à +43,67	-7,6 à -7,1	2,24 à 2,94	3,24 à 3,70	4,8 à 5,2
Valeurs d'huile d'Atlas marocain	0,940 à 0,970	1,506 à 1,517	+35,0 à +62,0	-----	-----	-----	-----

Les caractéristiques physiques quasi analogues de ces deux huiles semblent être dues à la similitude des conditions géographiques et climatologiques.

IV.2 Analyse chromatographique en phase gazeuse (*)

Pour chacun des degrés de division A, B et D, une analyse par chromatographie en phase gazeuse a été menée. Les huiles essentielles, mélanges fort complexes de constituants doués de volatilité et polarité différentes, ne peuvent être analysées que sur une colonne ou à une température donnée. Aussi, avons-nous adopté le protocole opératoire suivant :

- Utilisation de deux colonnes capillaires en silice fondue de caractéristiques ($\Phi = 0,2$ mm, L = 50m) et de polarités différentes, l'une apolaire OV 101 et l'autre polaire Carbowax 20M.
- Programmation de température de colonne de 50 à 210°C à raison de 4°C/min, sans palier initial de température, mais avec un palier final de 25 minutes.

Le chromatographe utilisé est un chromatographe Hewlett-Packard avec détecteur à ionisation de flamme (F.I.D) et intégrateur.

A titre d'exemple, nous avons représenté sur les figures 3 et 4, les chromatogrammes obtenus avec l'échantillon de division D sur les phases respectivement OV 101 et Carbowax 20 M.

L'examen de ces chromatogrammes montre une bonne séparation des constituants majeurs de cette huile. Par ailleurs, l'utilisation de la phase stationnaire apolaire OV 101 réduit les temps d'analyse sans affecter la séparation de ces constituants majeurs. Quant à la phase polaire Carbowax 20 M, celle-ci améliore la séparation totale des constituants de l'huile essentielle du bois de cèdre.

Dans le but d'identifier les constituants majeurs et en l'absence de substances étalons, nous avons jugé utile d'employer la méthode

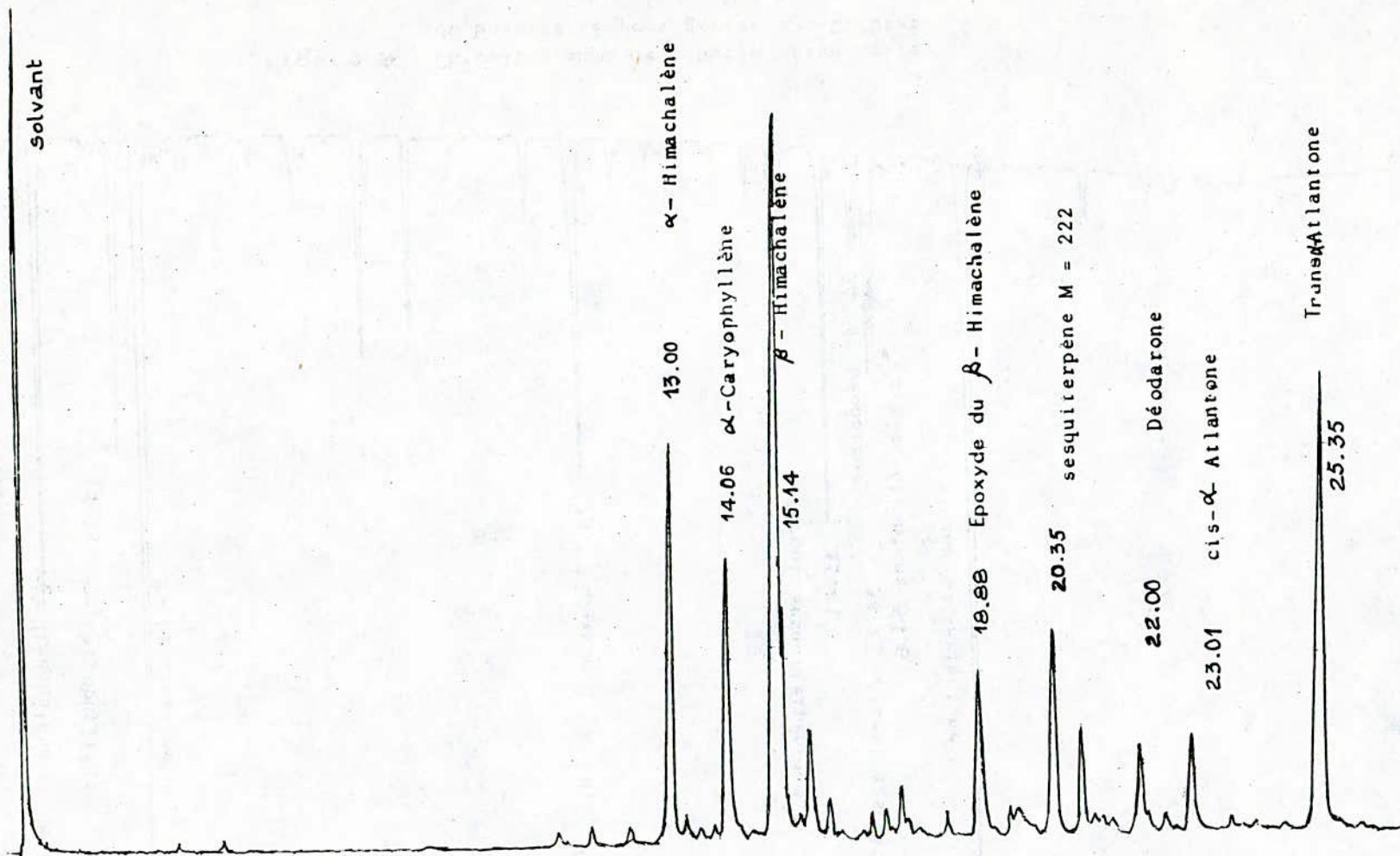


Figure 3 : Chromatogramme de l'huile essentielle du bois de cèdre algérien sur OV 101 (degré de division D)

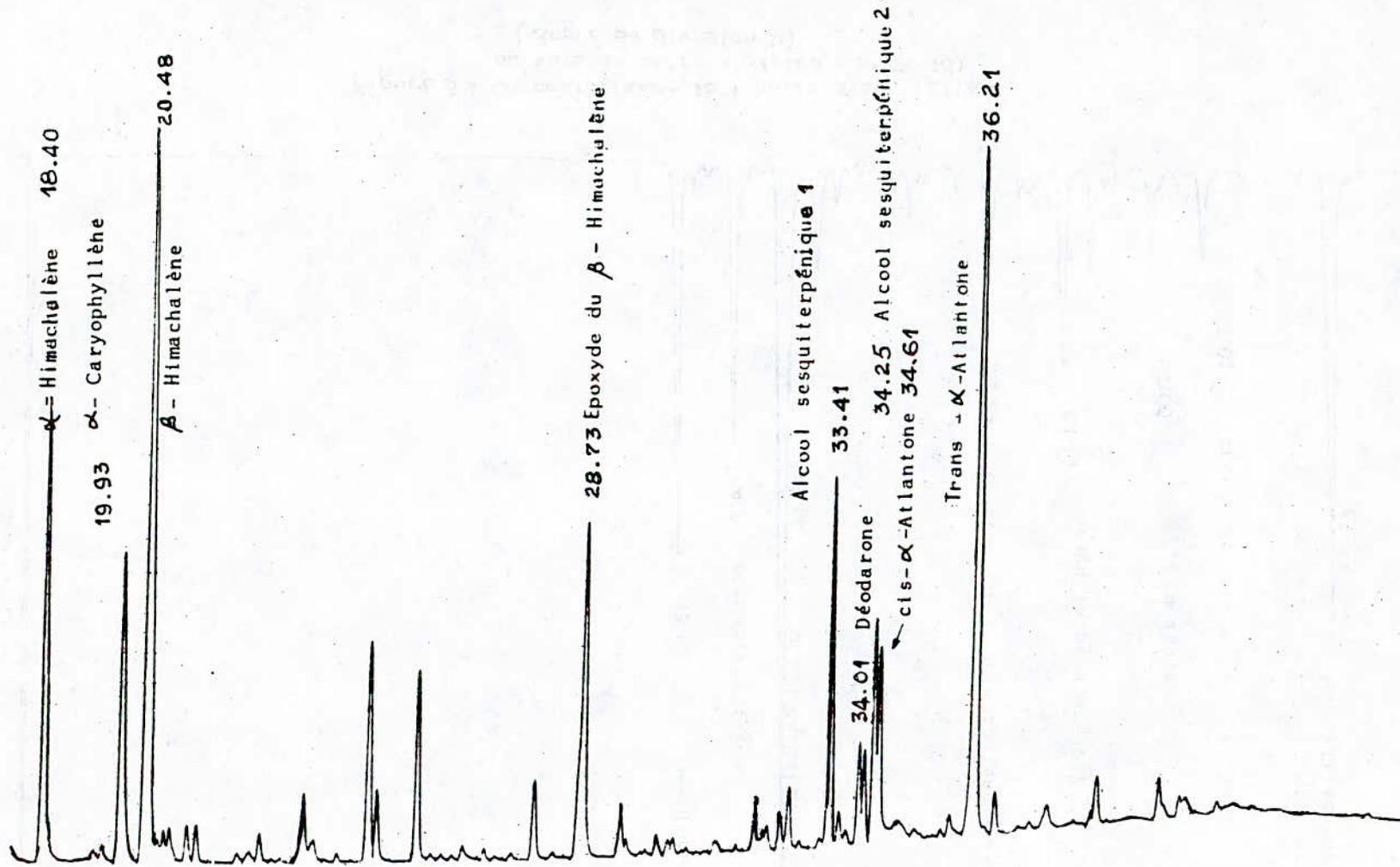


Figure 4 : Chromatogramme de l'huile essentielle
 du bois de cèdre algérien sur Carbowax 20 M
 (degré de division D)

d'analyse couplant la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse (C.G./S.M.).

IV.3 Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (C.G./S.M.)

Le couplage de la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire avec la spectrométrie de masse à basse résolution est certes à l'heure actuelle, la technique de choix la plus performante d'analyse des huiles essentielles. Parmi les différentes méthodes de détermination ou d'identification des structures par cette technique, nous avons choisi celle du modèle de reconnaissance développée par M. CHIEN (11, 12).

En effet, cette méthode semble être la plus fiable car aux données du spectre de masse d'un constituant sont associées les grandeurs chromatographiques à savoir temps de rétention converti en indice de rétention de Kovats et aire du pic. Toutes ces valeurs sont ensuite comparées à celles d'une banque de données contenant environ 700 composés de référence.

L'appareillage utilisé pour l'analyse de nos échantillons A, B et D d'huile, est un chromatographe HEWLETT-PACKARD travaillant en programmation de température de 50 à 210°C à raison de 4°C/min. sur colonnes capillaires OV 101 et Carbowax 20 M en silice fondue. Ce chromatographe est couplé à un spectromètre de masse FINNIGAN 4500 équipé de son ordinateur NOVA 3 et d'un système de données INCOS compatible au mode MSDS. Cette méthode d'analyse nous a permis d'identifier les principaux constituants majeurs de l'huile essentielle de cèdre et d'en évaluer leur teneur. Aussi, nous avons regroupé dans les tableaux VIII et IX les résultats obtenus, pour chaque degré de division A, B et D respectivement sur OV 101 et Carbowax 20 M.

(*) Les analyses ont pu être effectuées au Laboratoire de Givaudan Corporation (New-Jersey) grâce à l'aimable concours de M. CHIEN.

Tableau VIII : Huile essentielle du bois de cèdre algérien élue sur colonne apolaire OV 101. Composition en constituants majeurs

Constituants	Pourcentage pour le \varnothing de division A	Pourcentage pour le \varnothing de division B	Pourcentage pour le \varnothing de division D
α -Himachalène	1,17	5,61	7,98
α -Caryophyllène	2,24	6,27	6,96
β -Himachalène	1,84	14,53	20,89
Epoxyde de β -himachalène	9,30	3,58	4,70
Sesquiterpène (M=222)	14,55	5,89	5,21
Déodarone	2,40	2,04	2,86
Alcool sesquiterpénique	-----	-----	-----
Cis α -atlantone	3,64	2,66	2,96
Trans α -atlantone	17,00	15,29	14,99
TOTAL	52,14	55,87	66,55

Tableau IX: Huile essentielle du bois de cèdre algérien élue sur colonne polaire Carbowax 20 M. Composition en constituants majeurs

Constituants	Pourcentage pour le \varnothing de division A	Pourcentage pour le \varnothing de division B	Pourcentage pour le \varnothing de division D
α -Himachalène	1,87	6,93	10,75
α -Caryophyllène	1,83	5,79	7,82
β -Himachalène	3,81	14,42	26,87
Epoxyde de β -himachalène	9,40	6,91	8,94
Sesquiterpène (M=222)	17,46	22,15	6,86
Déodarone	1,15	1,34	2,04
Alcool sesquiterpénique	5,45	4,87	4,08
Cis α -Atlantone	2,96	2,94	4,20
Trans α -Atlantone	22,46	21,99	20,24
TOTAL	66,39	87,43	91,80

L'examen de ces tableaux VIII et IX montre que l'huile ainsi extraite est constituée principalement d' α -atlantones (composé

trans notamment), de β et α -himachalènes, d'alcools sesquiterpéniques, d' α -caryophyllène et enfin d'époxydes d'himachalène. L'échantillon de degré de division A présente certaines différences quant à la teneur de ces constituants majeurs. En effet, les pourcentages sont plus faibles hormis l' α -atlantone et les alcools sesquiterpéniques. Par ailleurs, les huiles essentielles tant sur OV 10 que sur Carbowax 20 M présentent des pourcentages similaires en constituants majeurs. C'est ainsi que, dans la suite du travail, nous avons choisi d'utiliser une seule colonne apolaire, vu la gain en temps d'analyse que cette dernière procure.

IV.4- Fractionnement de l'huile et analyse par C.G./S.M.

Afin d'améliorer la connaissance de l'huile, nous avons fait subir à celle-ci un fractionnement sous vide. Un échantillon de 100 ml d'huile a été fractionné en portions de 15 à 20% en volume chacune sur une colonne à distiller sous vide automatique RIGOSHA & Co Ltd. A l'issue de cette distillation, nous avons recueilli cinq fractions que nous avons soumises à l'analyse chromatographique couplée à un spectromètre FINNIGAN 4500. Les éluions ont été effectuées sur une colonne capillaire de phase stationnaire apolaire J&W DB1, selon une programmation de température de 50 à 230°C à raison de 4°C/min (13). Le tableau X présente les pourcentages en constituants majeurs dans chacune des cinq fractions.

Tableau X : Composition en constituants majeurs dans les différentes fractions de l'huile essentielle du bois de cèdre algérien

Constituants	FR 1	FR 2	FR 3	FR 4	FR 5
α -Himachalène	10,28	24,44	20,83	12,12	3,44
α -Caryophyllène	6,83	14,93	14,86	11,68	5,37
β -Himachalène	10,51	51,68	55,31	46,65	20,60
Epoxyde d'himachalène	-----	3,11	0,97	2,38	3,01
Alcool sesquiterpénique 1	-----	2,05	2,42	6,82	11,00
" " " " " 2	-----	-----	-----	2,14	5,07
Isomère de l'aglantone	-----	-----	-----	0,78	3,64
Déodarone	-----	-----	0,51	1,96	5,22
α -Aglantone	-----	0,28	-----	0,82	2,81
Cis α -Atlantone	-----	-----	-----	0,74	2,91
Trans α -Atlantone	-----	-----	1,57	6,18	23,45
Aromatique d'himachalène	36,30	-----	-----	-----	-----
Aromatique du dihydro himachalène	2,29	-----	-----	-----	-----
TOTAL	66,21	96,49	96,47	92,27	86,52

Lors de l'analyse par C.G./S.M. des fractions de l'huile essentielle, nous remarquons que les α -atlantones (cis et trans) n'apparaissent que dans les fractions lourdes (FR.4 et 5).

L'analyse des fractions a permis de mettre en évidence de nouveaux constituants qui n'apparaissent pas lors de l'analyse chromatographique de l'huile essentielle du bois de cèdre algérien: β -aglantone et son isomère, et les aromatiques d'himachalène.

Le profil chromatographique d'une fraction (ex: la fraction 4) est représenté sur la figure 5. Ce profil est donné sous une forme graphique simplifiée où chaque trait vertical correspond à un constituant donné caractérisé par son indice de rétention.

V. Conclusion

La valorisation de nos espèces forestières nous a amené à concevoir et à réaliser un appareillage d'extraction d'huiles essentielles, combinant les deux modes de distillation : entraînement à la vapeur et distillation mixte.

L'étude des paramètres accessibles expérimentalement tels que temps de distillation, degré de division de la charge, masse admissible par plateau, débit de vapeur,... a permis l'optimisation des conditions opératoires de ce réacteur. Aussi, les rendements en huile essentielle voisins de 5% montrent que notre installation donne de bons résultats comparés aux valeurs généralement admises dans le monde industriel (variant de 3 à 5%). Toutefois, cette conclusion est quelque peu hâtive. En effet, l'appareillage devra être testé ultérieurement avec d'autres charges de nature différente, à savoir rameaux, feuilles, tiges, aiguilles, racines, fleurs, etc... afin d'apprécier ses capacités d'extraction.

Dans le but de caractériser l'huile essentielle ainsi extraite, nous avons mené deux types d'analyse :

- Une première analyse a consisté à l'évaluation des propriétés physico-chimiques de l'huile par la détermination des intervalles de variation de sa densité, son pouvoir rotatoire, sa solubilité dans l'alcool et ses indices de réfraction, d'acide et d'ester. Aussi, les valeurs observées confirment la qualité de notre huile.

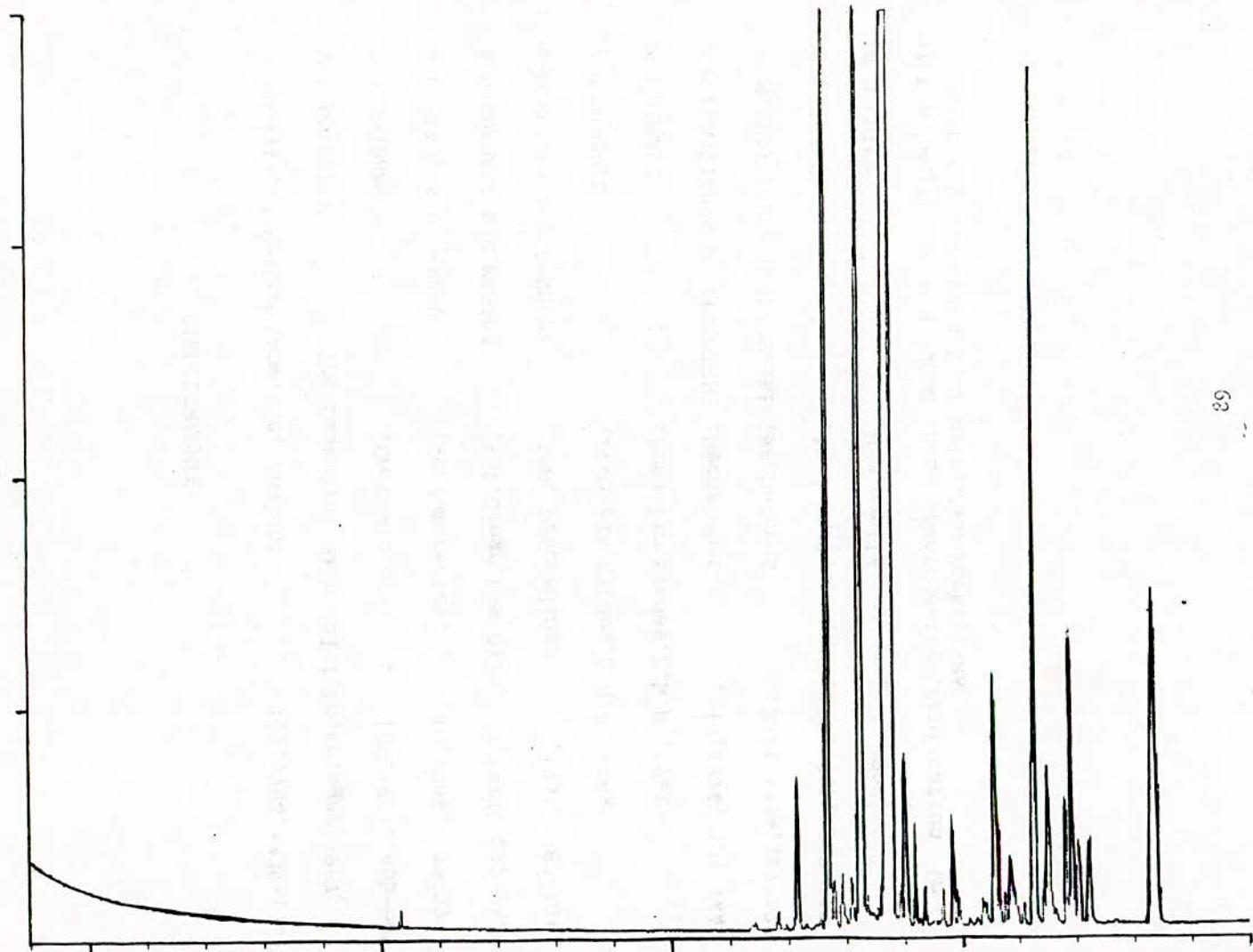
- La deuxième série d'analyses a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse sur deux colonnes capillaires de polarités différentes (Carbowax 20 M et OV 101) afin d'évaluer la teneur en constituants majeurs de l'huile.

Par ailleurs, l'identification des ces constituants majeurs (α - et β -himachalène, époxyde de β -himachalène, cis et trans α -atlantones, alcools sesquiterpéniques, déodarone, aglantone,...) a pu être menée sur des fractions issues d'une distillation sous vide, par la technique couplant la chromatographie en phase gazeuse et la spectrométrie de masse.

Ainsi, nous pouvons constater que notre huile est constituée principalement de dérivés sesquiterpéniques représentant environ 80%.

Des travaux ultérieurs pourraient être menés sur l'étude des phénomènes de diffusion intervenant lors du processus d'extraction. De même que les études analytiques les plus fines pourraient permettre une meilleure connaissance de l'huile essentielle du cèdre de l'Atlas Algérien.

Figure 5: Analyse par C.G/S.M.
d'une fraction d'huile essen-
tielle (Fraction 4)



68

BIBLIOGRAPHIE

- 1-Analytical Method Committee, Analyst , 109,1984,1339-1341
- 2-E.GUENTHER ,The Essential Oils,vol I,Ed.Krieger,1957
- 3-T.SHIBAMOTO ,Chromato.Sci. , 105,1981, 455-509
- 4-E.STAHL & D.GERARD ,Perfumer&Flav. , 10,1985, 29-37
- 5-N.GOKHALE & Y.MASADA ,Int.Congr.Ess.Oils, 7,1977, 242-247
- 6-P.WRIGHT & F.CONNERY ,ASBC Proceedings ,1951, 87-101
- 7-M.DIOURIE ,Proj.Fin.Etudes,E.N.P ,1986
- 8-R.ISSADI ,Proj.Fin.Etudes,E.N.P ,1981
- 9-M.PLATTIER & P. TEISSEIRE ,Recherches , 19,1974, 131-144
- 10-M.PLATTIER & P. TEISSEIRE ,Recherches ,(3)24,1974,167-172
- 11 M.CHIEN ,Anal.Chem. , 57,1985, 348-352
- 12-M.CHIEN ,Non publié , ,1987,
- 13 F.A WHITE & F.M WOOD ,Mass Spectrometry ,Application in Science Engineering,Ed.J.Wiley(New-York),1986

ETUDE DE L'ADSORPTION EN PHASES GAZEUSE ET
LIQUIDE PAR LES TAMIS MOLECULAIRES 5A DE
N-ALCANES ET D'AROMATIQUES (BTX)

O.HAOUCHINE-OUKALI* et R.BELABBES
Département de Génie Chimique, ENP
BP 182, 16200 EL-Harrach-ALGER-ALGERIE

ملخص :

يسمى هذا البحث الى عرض نتائج دراسة الامتزاز في الحالة الغازية والسائلة
للبرافينات والعطريات من خلال الفرايبيل الذرية .

RESUME

Ce travail présente les résultats d'une étude menée sur l'adsorption en phases gazeuse et liquide de constituants essentiellement paraffiniques et aromatiques, par les tamis moléculaires 5A.

ABSTRACT

This work gathers the main results of a study about the adsorption of paraffinic and aromatic species on 5A molecular sieve, in gas and liquid phase.

* Ce travail fait partie de la thèse de magister soutenue le 27 Avril 1992.

I. INTRODUCTION

Les caractéristiques des adsorbants tels que tamis moléculaires, sont définies à partir de leurs isothermes d'adsorption. En effet, grâce à de telles courbes, nous pouvons atteindre la capacité d'adsorption, la surface spécifique, le volume poreux et bien d'autres propriétés du solide. Aussi, avons-nous envisagé dans le cadre de ce travail, d'établir les isothermes expérimentales d'adsorption par les tamis moléculaires 5A, de divers constituants en phase gazeuse et de leurs mélanges en phase liquide. A cet effet, deux méthodes, l'une statique et l'autre dynamique, permettent la détermination de ces isothermes.

En phase gazeuse, notre choix s'est porté sur la thermogravimétrie comme méthode statique et la chromatographie en phase gazeuse C.P.G. comme méthode dynamique.

En phase liquide, nous avons opté pour une adsorption statique en lit fixe de différents mélanges binaires; la méthode d'analyse adoptée restant la C.P.G.

II.1. Détermination expérimentale des isothermes d'adsorption par thermogravimétrie

L'appareillage utilisé comporte une thermobalance Setaram type B70, une rampe à vide en pyrex et un ensemble de deux pompes à vide primaire et secondaire Baudouin, permettant de réaliser un vide dynamique de l'ordre de 10^{-3} mm Hg dans toute l'enceinte.

Les solutés étudiés sont respectivement du dioxyde de carbone CO_2 commercial (E.N.G.I.-Alger) de pureté supérieure à 98%; du n-décane de marque Riedel et de pureté 98% et de l'eau déminéralisée.

L'adsorbant est un tamis moléculaire 5A en poudre Siliporite NK 20 de la firme CECA. Les masses d'environ 100 mg utilisées, lors de ces essais, sont préalablement activées à une température de 350 °C, durant douze (12) heures, sous un vide secondaire dynamique.

Les isothermes d'adsorption obtenues en portant la quantité q adsorbée en mg/g de tamis activé en fonction de P/P_0 (P et P_0 respectivement pression à l'équilibre et pression de vapeur saturante du soluté, à la température T_a d'adsorption), sont rassemblées sur la figure 1.

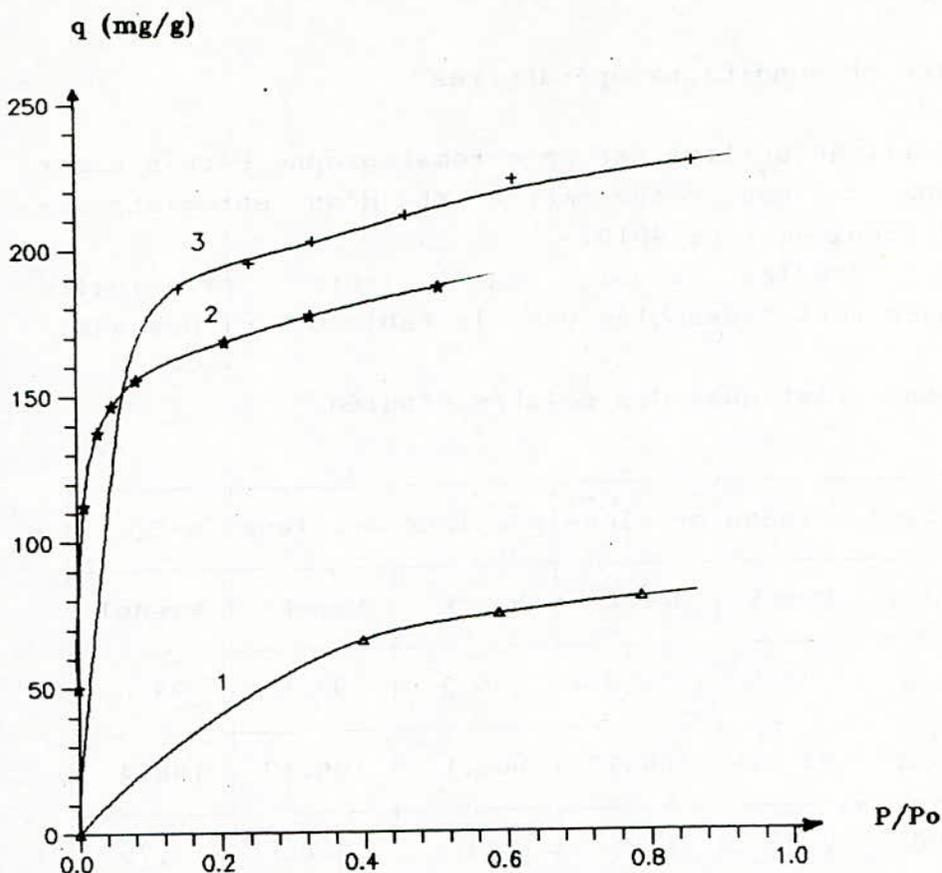


Figure 1. Isothermes expérimentales d'adsorption obtenues par thermogravimétrie, sur tamis 5A en poudre (NK 20 CECA) de:
 1. n-décane à $T_a = 30^\circ\text{C}$
 2. CO_2 à $T_a = 0.3^\circ\text{C}$
 3. H_2O à $T_a = 22.3^\circ\text{C}$

Cette figure 1 montre que les isothermes ainsi obtenues sont toutes du type I et que les résultats sont conformes à ceux donnés par la littérature [1]. En effet, les tamis moléculaires 5A adsorbent le dioxyde de carbone, le n-décane et l'eau, et peuvent prendre jusqu'à 23% de leur poids en eau.

En conclusion, la thermogravimétrie donne de bons résultats pour peu que les températures T_a d'adsorption soient convenablement choisies; c'est notamment le cas du dioxyde de carbone et de l'eau dans notre étude, et à un degré moindre pour le n-décane.

II. 2. Détermination expérimentale des isothermes d'adsorption par C.P.G.

a. Appareillage et conditions opératoires

L'appareillage utilisé est un chromatographe Perkin Elmer type F17, muni de son catharomètre et d'un enregistreur-intégrateur Pye-Unicam type 4810.

Les solutés étudiés ainsi que leurs principales caractéristiques sont rassemblés dans le tableau I ci-dessous.

Tableau I. Caractéristiques des solutés étudiés

Produits	benzène	toluène	m-xylène	p-xylène	o-xylène	n-C ₁₄
Marque	Fluka	Merck	Merck	Merck	Merck	Riedel
Pureté %	99.5	98.5	98.5	98.5	98.5	98
M (g)	78.12	92.14	106.17	106.17	106.17	198.4
ρ g/cm ³	0.88	0.86	0.87	0.86	0.88	0.76

Les conditions opératoires chromatographiques sont les suivantes:

- Colonne: acier inoxydable
longueur: 80 cm, diamètre intérieur: 8 mm et
diamètre extérieur: 10mm.
- Remplissage: tamis moléculaire 5A (Shimadzu), de
granulométrie 60-80 mesh (0.25-0.18 mm).
masse de tamis déshydraté et activé $m_T = 22.97$ g
- Gaz vecteur: helium N 60 (Air Liquide)
débits D : 6.5 ml/mn pour les cinq premiers solutés
10 ml/mn pour le n-tétradécane (n-C₁₄)
- Températures: détecteur = 300 °C
• injecteur = 150 °C et 260 °C pour n- C₁₄
colonne Tc = 80 °C et 170 °C pour n- C₁₄
- Vitesse de déroulement de papier enregistreur: $\mu = 0.5$ cm/mn
- Quantités injectées: de 15 à 20 μ l de soluté et complément à
100 μ l d'air avec une seringue Hamilton de 100 μ l.

b. Résultats et interprétation

Pour chaque soluté étudié, le tracé de son isotherme d'adsorption $q = f(P/P_0)$ nécessite le calcul des grandeurs q et P , à la température d'adsorption ou de colonne T_c . Ces grandeurs q et P sont obtenues à partir du chromatogramme dont un exemple est représenté sur la figure 2, en utilisant respectivement les relations suivantes [2]:

$$q = \frac{m_a}{m_T \text{ Spic}} \text{ Sads} \quad \text{et} \quad P = \frac{m_a \mu R T_c}{M D \text{ Spic}} h$$

où m_a désigne la masse du soluté injecté en mg, m_T la masse de tamis déshydraté en g, Sads la surface adsorbée en cm^2 , Spic la surface du pic du soluté en cm^2 , T_c la température d'adsorption ou de la colonne en K, μ la vitesse de déroulement du papier en cm/mn , R la constante des gaz parfaits = $62.36 \text{ mm Hg ml/mole K}$, M la masse moléculaire du soluté en g, D le débit du gaz vecteur en ml/mn et h la hauteur du pic du soluté en cm. Sads et Spic sont déterminées par découpage et pesée.

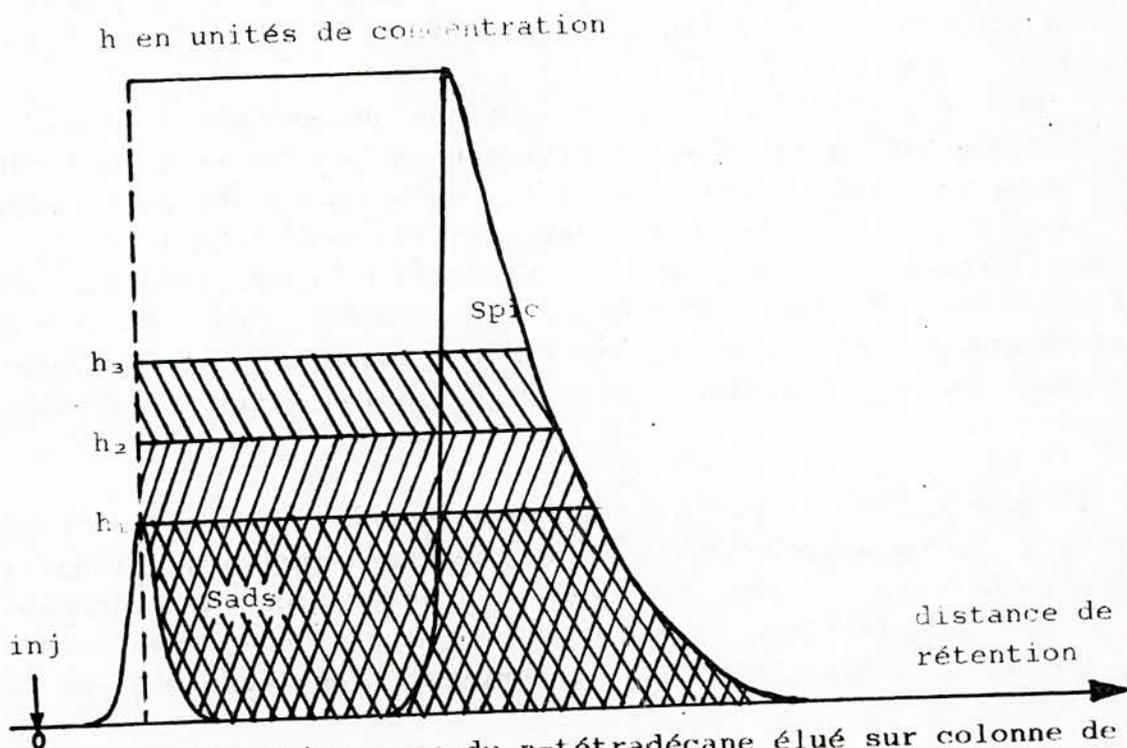


Figure 2. Chromatogramme du n-tétradécane élué sur colonne de tamis moléculaire 5A (60-80 mesh), à $T_c = 170^\circ \text{C}$

Les différentes grandeurs spécifiques à chacun des solutés élués et nécessaires au tracé de leurs isothermes sont regroupées dans le tableau II suivant:

Tableau II. Grandeurs spécifiques aux divers solutés élués sur colonne de tamis moléculaire 5A

	benzène	toluène	m-xylène	p-xylène	o-xylène	n-C ₁₄
quantité μ l	15	20	20	20	20	18
ma (mg)	13.2	17.2	17.4	17.2	17.6	13.7
Tc (K)	353	353	353,5	353,6	353	443
Po (mm Hg)	757.53	291.22	112.78	117.16	94.98	71.88
Spic (cm ²)	29.57	53.03	37.45	55.05	36.42	41.89

La connaissance de ces grandeurs spécifiques nous a permis de tracer les isothermes d'adsorption de nos six solutés que nous avons reportées sur la figure 3.

Hormis l'isotherme du n-tétradécane qui est quasi linéaire obéissant donc à la loi d'Henry, toutes les autres présentent l'allure des isothermes de type I, tout particulièrement celle du benzène. Ce résultat est d'ailleurs confirmé par l'application des équations de Freundlich et de Langmuir. En effet, les courbes obtenues, à l'aide des équations transformées sont toutes des droites. L'adsorption se fait donc en monocouche localisée sans interaction entre molécules adsorbées.

En conclusion, la C.P.G. s'avère être une méthode bien plus aisée et plus appropriée que la thermogravimétrie, lorsqu'il s'agira de tracer les isothermes d'adsorption de composés liquides vaporisables. C'est donc une méthode complémentaire à la thermogravimétrie qui elle, convient bien aux gaz et à l'eau.

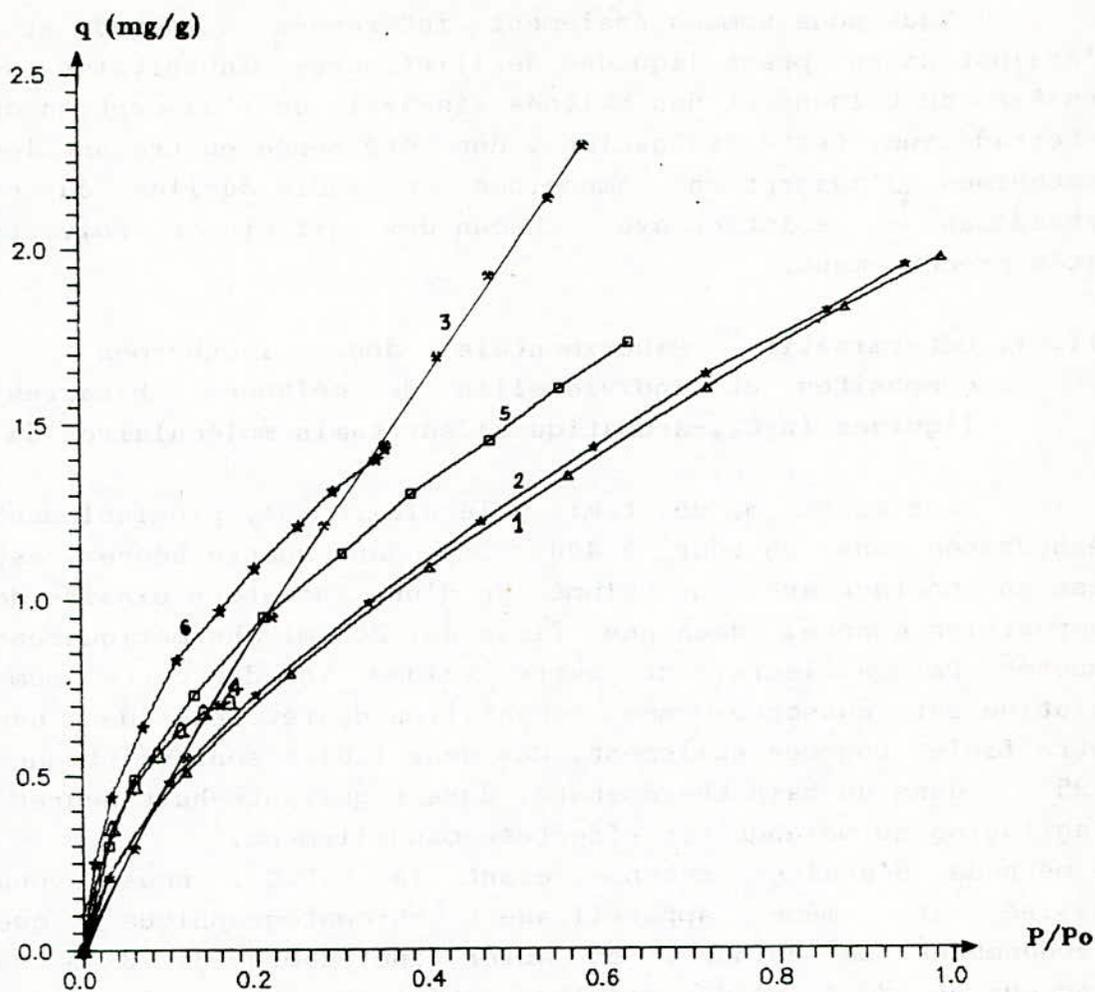


Figure 3. Isothermes expérimentales d'adsorption obtenues par C.P.G., sur tamis moléculaire 5A (60-80 mesh) de divers solutés:

1. o-xylène; 2. m-xylène; 4. benzène; 5. p-xylène;
6. toluène; à $T_c = 80^\circ\text{C}$ et 3. n-C₁₄ à $T_c = 170^\circ\text{C}$

III. Adsorption en phase liquide

Nous nous sommes également intéressés, à l'étude et à l'évaluation en phase liquide de l'influence inhibitrice du benzène, du toluène et des xylènes vis-à-vis de l'adsorption du n-tétradécane. Cette évaluation a donc été menée en traçant les isothermes d'adsorption composites et individuelles du n-tétradécane en solution avec chacun des différents solvants cités précédemment.

III. 1. Détermination expérimentale des isothermes composites et individuelles de mélanges binaires liquides (n-C₁₄-aromatiques) sur tamis moléculaires 5A

Une masse m_T de tamis moléculaire 5A, préalablement déshydratée dans un four à 400 °C pendant quatre heures, est mise en contact avec un volume V_s d'une solution binaire de composition connue, dans une fiole de 20 ml hermétiquement bouchée. Par ailleurs, un autre volume V_o de cette même solution est conservé comme échantillon de référence dans une autre fiole bouchée également. Ces deux fioles sont maintenues à 25 °C dans un bain thermostaté, durant quarante-huit heures. L'agitation du mélange est effectuée manuellement.

La méthode d'analyse retenue étant la C.P.G., nous avons utilisé le même appareillage chromatographique que précédemment. La colonne, en acier inoxydable de 2 m de longueur et de 4 mm de diamètre intérieur, est remplie d'une phase stationnaire très peu polaire OV17, imprégnant à 2.5 % un support chromosorb G, AW, DMCS, de granulométrie 80-100 mesh.

Les conditions opératoires chromatographiques d'analyse sont les suivantes:

- débit de gaz vecteur (helium) $D = 20$ ml/mn,
- température du détecteur $T_D = 300$ °C,
- température de l'injecteur $T_I = 200$ °C,
- température de colonne $T_c = 200$ °C,
- quantité injectée = 2 μ l de solution.

Les quantités adsorbées par le tamis 5A sont alors déterminées, après intégration des aires des pics, à l'aide des équations suivantes [3]

$$n_1^e = \frac{n^o}{m_T} (X_1^o - X_1) \quad \text{et} \quad q = n_1^e M$$

où n^o désigne le nombre de moles total dans le mélange initial, X_1^o la fraction molaire initiale du composé 1, X_1 sa fraction molaire à l'équilibre, m_T la masse de tamis déshydraté en g et M la masse moléculaire du composé 1.

Une étude préliminaire, portant sur la détermination des conditions optimales de travail, nous a montré que la plus grande quantité adsorbée est obtenue pour un volume V_s de solution de 7.5 ml, un diamètre de particules de 2 mm et un temps de contact adsorbat-adsorbant de 48 heures. Nous avons donc maintenu ces paramètres constants dans toutes nos expériences, en utilisant 5g de tamis hydraté.

a. Détermination des isothermes composites

Pour tracer les isothermes composites $q = f(X_1)$, nous avons soumis à adsorption des mélanges (n-tétradécane; solvant) de composition différente allant de 10 à 90 % en volume de n-C₁₄. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4.

L'examen de cette figure montre que toutes les isothermes sont de type I en U [3], ce qui signifie que le n-tétradécane est le composé préférentiellement adsorbé par le tamis 5A. Par ailleurs, ces isothermes présentent toutes la même allure à l'exception de celle relative au mélange (n-tétradécane; oxyène) qui est de type Ia. En effet, pour les autres mélanges, les isothermes sont de type Ic et présentent toutes une terminaison linéaire. Celles-ci nous ont permis, et notamment dans le cas du mélange (n-tétradécane; toluène), d'évaluer par extrapolation, la quantité maximale de n-tétradécane adsorbée par le tamis 5A, soit 126 mg/g. Aussi, nous nous sommes permis d'assimiler cette quantité à la capacité maximale d'adsorption $(n_1^e)_o$ du tamis en n-tétradécane et ceci, eu égard au fait que la valeur trouvée ne s'éloigne guère de celles reportées par d'autres auteurs [4,5] et relatives aux n-paraffines.

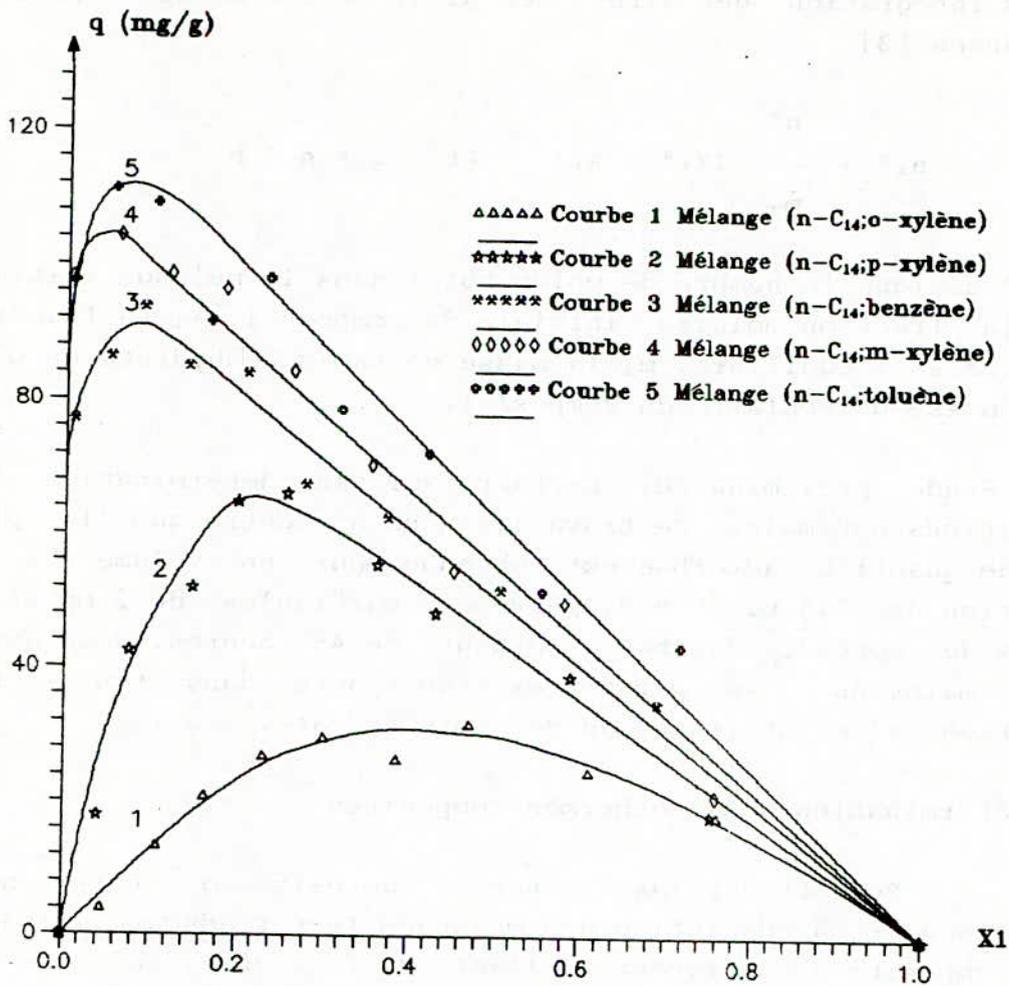


Figure 4. Isothermes expérimentales d'adsorption composites à $T = 25^{\circ}\text{C}$ de divers mélanges liquides binaires sur tamis moléculaire 5A en billes de 2mm de diamètre

b. Détermination des isothermes individuelles

Pour chaque constituant du mélange binaire, la détermination de son isotherme individuelle $n_1^s = f(X_1)$ nécessite le calcul des grandeurs n_1^s et n_2^s représentant respectivement le nombre de moles de 1 et de 2 réellement adsorbées par gramme de solide. Ces grandeurs peuvent être évaluées par les expressions suivantes [3,6]

$$n_1^s = \frac{\frac{n_1^s}{(n_2^s)_0} + X_1}{\frac{X_1}{(n_1^s)_0} + \frac{X_2}{(n_2^s)_0}} \quad \text{et} \quad n_2^s = \frac{X_1 - \frac{n_1^s}{(n_1^s)_0}}{\frac{X_1}{(n_1^s)_0} + \frac{X_2}{(n_2^s)_0}}$$

où X_2 désigne la fraction molaire à l'équilibre du composé 2, $(n_1^s)_0$ et $(n_2^s)_0$ les nombres de moles de 1 et 2 nécessaires, pour recouvrir totalement d'une couche monomoléculaire, un gramme de solide.

La valeur de $(n_1^s)_0$ étant évaluée par extrapolation à partir de l'isotherme composite du mélange (n-tétradécane; toluène), elle nous permettra de déduire la surface spécifique S du solide et la grandeur $(n_2^s)_0$ en utilisant la relation

$$(n_1^s)_0 = \frac{S}{a_m N}$$

où N désigne le nombre d'Avogadro et a_m l'aire moléculaire de l'adsorbat en \AA^2 .

Les valeurs des aires moléculaires des divers adsorbats ont été calculées à l'aide de l'expression suivante tirée de la littérature [7] :

$$a_m = 2\sqrt{3} \cdot 10^{16} \left(\frac{M}{4\sqrt{2} N d_L} \right)^{2/3}$$

où d_L est la densité de l'adsorbat liquide et M son poids moléculaire.

Les valeurs des aires moléculaires et des grandeurs $(n_2^s)_0$, obtenues pour une valeur de la surface spécifique du tamis $S = 239 \text{ m}^2/\text{g}$, sont reportées dans le tableau III.

Tableau III. Valeurs des aires moléculaires et des grandeurs $(n_2^*)_0$ des divers produits

	benzène	toluène	m-xylène	p-xylène	o-xylène	n-C ₁₄
$a_m \text{ \AA}^2$	30.42	34.52	37.65	37.94	37.36	62.50
$(n_2^*)_0$ mmole/g	1.305	1.150	1.054	1.046	1.063	-

Les isothermes individuelles du n-tétradécane en solution avec les différents solvants sont représentées sur la figure 5 tandis que celles des solvants sont rassemblées sur la figure 6.

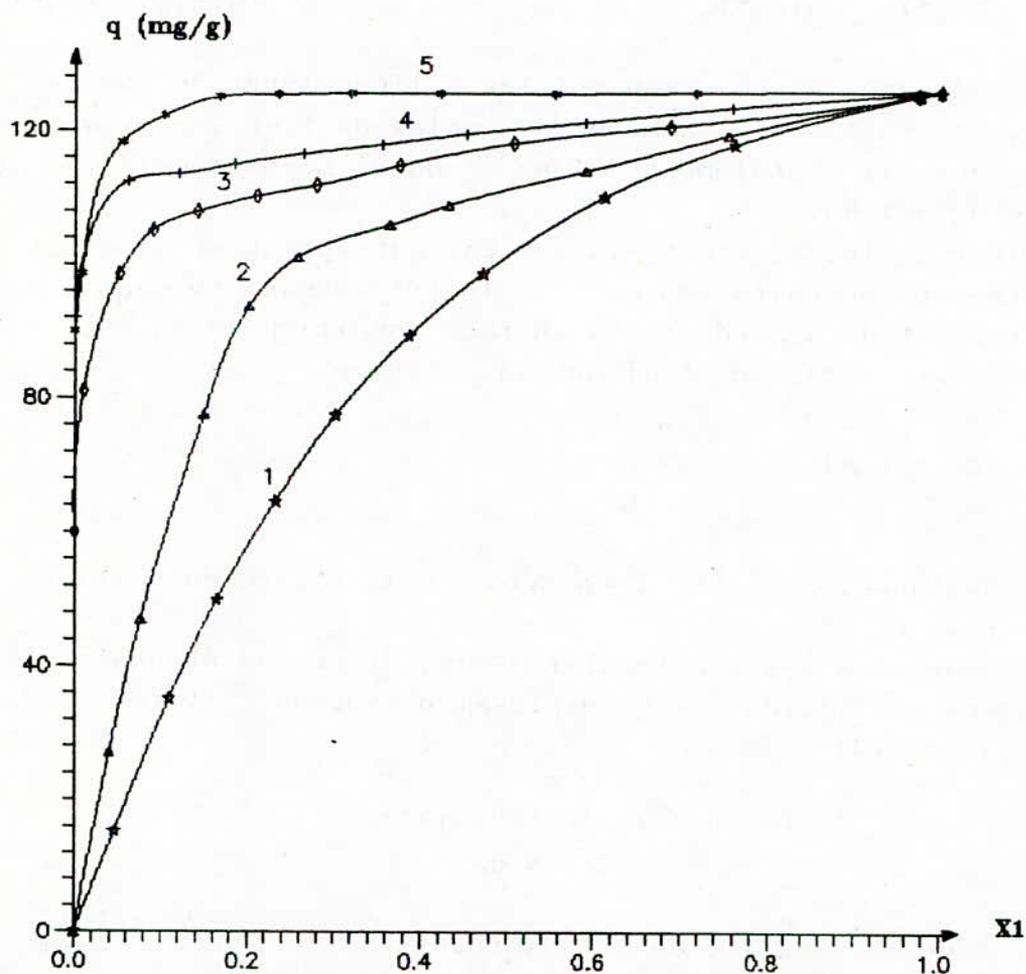


Figure 5. Isothermes expérimentales d'adsorption individuelles du n-C₁₄ dans les différents solvants suivants à T = 25°C, sur tamis moléculaire 5A de 2mm de diamètre
 1. o-xylène; 2. p-xylène; 3. benzène; 4. m-xylène; 5. toluène

La figure 5 montre que la quantité adsorbée de n-tétradécane croît dans l'ordre suivant: (n-C₁₄;o-xylène), (n-C₁₄;p-xylène), (n-C₁₄;benzène), (n-C₁₄;m-xylène) et (n-C₁₄;toluène). Ceci traduit donc une meilleure sélectivité du tamis vis-à-vis du mélange (n-tétradécane;toluène) ou encore, une inhibition moindre du toluène quant à l'adsorption du n-tétradécane par le tamis moléculaire 5A.

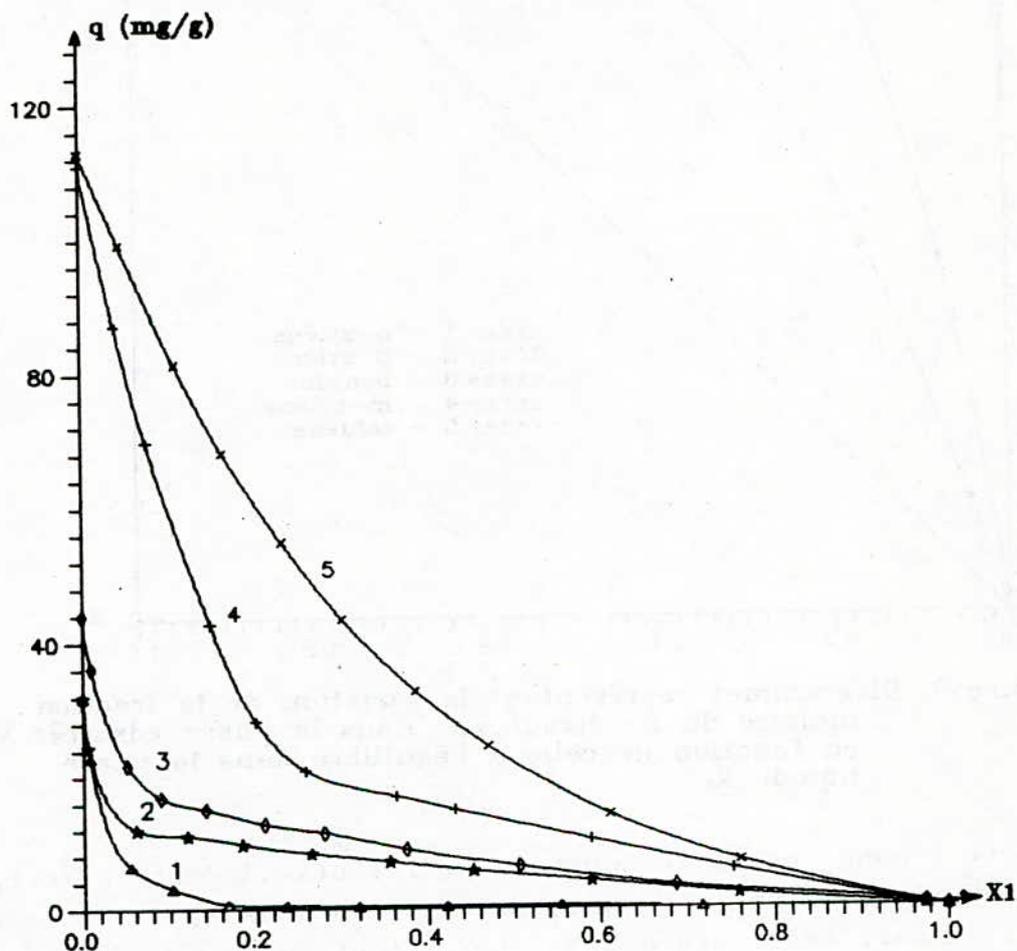


Figure 6. Isothermes expérimentales d'adsorption individuelles des divers solvants à $T = 25^\circ\text{C}$ sur tamis moléculaire 5A en billes de 2mm de diamètre.
 1. toluène ; 2. m-xylène ; 3. benzène ; 4. p-xylène
 5. o-xylène

Pour mettre en relief ce caractère sélectif du tamis 5A vis-à-vis des divers mélanges étudiés, nous avons choisi de porter, sur le même graphe, figure 7, la variation de la fraction molaire du n-tétradécane dans la phase adsorbée X_1^a en fonction de celle à l'équilibre X_1 dans le mélange.

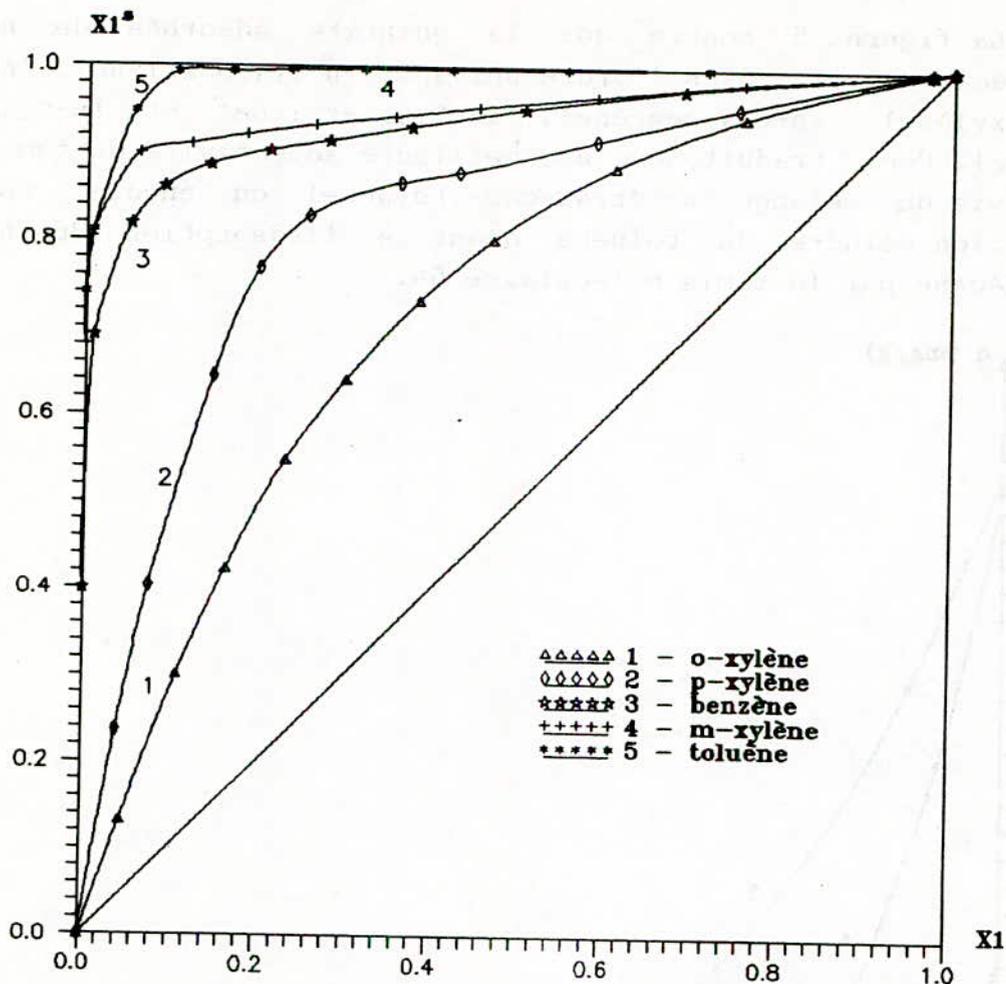


Figure 7. Diagrammes représentant la variation de la fraction molaire du n-tétradécane dans la phase adsorbée X_1^a en fonction de celle à l'équilibre dans la phase liquide X_1

Le n-tétradécane étant le composé préférentiellement adsorbé dans tout le domaine de concentration, on aura $X_1^a > X_1$ pour tout X_1 . Aussi, les courbes $X_1^a = f(X_1)$ sont toutes situées au-dessus de la diagonale $X_1^a = X_1$, droite pour laquelle l'adsorption apparente est nulle. Nous remarquerons que plus la courbe est éloignée de cette diagonale, plus la sélectivité du tamis vis-à-vis du mélange est grande.

Cette sélectivité pourra s'exprimer par un coefficient A_1 donné par la relation [8]

$$A_1 = \frac{X_1^a (1 - X_1)}{X_1 (1 - X_1^a)}$$

appelé aussi facteur de séparation ou d'enrichissement. Nous donnons, dans le **tableau IV**, un exemple de calcul du coefficient A_1 de sélectivité pour une valeur de $X_1 = 0.1$

Tableau IV. Coefficient de sélectivité du tamis 5A vis-à-vis des différents mélanges pour $X_1 = 0.1$

	n-c ₁₄ ,tol	n-c ₁₄ ,m-xyl	n-c ₁₄ ,bz	n-c ₁₄ ,p-xyl	n-c ₁₄ ,o-xyl
n_1 = mg/g	122.00	113.5	53.50	30.00	15.75
n_2 = mg/g	3.00	10.50	20.50	55.00	80.00
X_1 =	0.976	0.915	0.723	0.353	0.164
A_1	366.0	96.9	23.5	4.9	1.8

III.2. Interprétation des résultats

Les composés aromatiques ne devraient pas, en fait, s'adsorber sur les tamis moléculaires 5A à cause de leurs dimensions. Néanmoins, il y a compétitivité entre l'effet stérique engendrant l'effet sélectif de tamisage et la polarité qui donne naissance à des interactions solvant-solvant et solvant-soluté.

Nous donnons, dans le **tableau V**, les moments dipolaires des différents composés.

Tableau V. Moments dipolaires des composés étudiés

Produit	benzène	toluène	m-xylène	p-xylène	o-xylène	n-C ₁₄
μ (D)	0.00	0.36	0.36	0.00	0.62	0.00

L'inhibition observée dans notre cas décroît dans l'ordre suivant: o-xylène, p-xylène, benzène, m-xylène et toluène. Ces inhibitions pourraient s'expliquer de la manière suivante:

l'o-xylène: Les deux radicaux méthyles étant très rapprochés, il est probable qu'ils pénètrent dans les pores du tamis simultanément, laissant le noyau aromatique en travers de l'entrée. Les molécules ainsi piégées attirent les molécules environnantes et forment un agglomérat, empêchant le n-tétradécane d'accéder aux pores du tamis.

le p-xylène: Ce composé a un moment dipolaire nul, donc seule la position des groupements méthyles est à considérer. En effet, il est probable que ces radicaux viennent s'insérer dans les cavités du tamis, et le fait que ces groupements soient diamétralement opposés, augmenterait cette probabilité et l'inhibition se trouverait ainsi renforcée.

Le benzène: Ce composé présente une inhibition intermédiaire, car il n'est ni polaire ni encombré stériquement; seule sa structure plane lui permet en toute probabilité de pénétrer dans les cages ou du moins obturer celles-ci.

le m-xylène: A la probabilité qu'ont les radicaux méthyles de s'insérer dans les pores du tamis vient s'ajouter l'effet de répulsion dû au moment dipolaire sur l'inhibition totale.

Enfin, quant au toluène, possédant le même moment dipolaire que le m-xylène, il jouerait le même rôle que ce dernier sur l'inhibition. Cependant, la présence d'un seul radical méthyle diminuerait sa probabilité d'insertion dans les pores du tamis. Ces deux facteurs conjugués font que le toluène est le composé qui inhibe le moins l'adsorption du n-tétradécane par les tamis 5A.

CONCLUSION

Cette étude a permis de mettre en évidence l'effet inhibiteur plus ou moins accentué des B.T.X., vis-à-vis de l'adsorption, en phase liquide, d'une n-paraffine: le n-tétradécane.

Aussi, ce travail mériterait d'être poursuivi par une étude mettant en oeuvre une adsorption dynamique, notamment la méthode de percolation sur colonne à lit fixe, afin d'améliorer la séparation de mélanges aromatiques et/ou (n-paraffines-aromatiques).

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. PETIT et R. PALLAUD, Chem. Anal., 46, 1964, 433.
- [2] T. PARYCZAK, " Gas chromatography in adsorption and catalysis" P. W. N. Polish Scientific Publishers, Varsovie, 1984, 96.
- [3] L. ROBERT, Tech. Ing., G. C., J 2731, 1989, 1.
- [4] N. ABSI, Thèse de magister, ENP Alger, 1987.
- [5] D. B. BROUGHTON, Chim. et Ind. G. C., 104, 1971, 2443.
- [6] J. J. KIPLING, "Adsorption from solutions of non electrolytes", Academic Press (N.Y.), 1963.
- [7] D. M. YOUNG et A. D. CROWELL, "Adsorption Physique des gaz", P.U.F., 1967, 191.
- [8] L. ROBERT, Tech. Ing., G. C., J 2730, 1989, 1.

The first part of the report deals with the general situation of the country and the progress of the work done during the year. It is followed by a detailed account of the various projects and the results achieved. The report concludes with a summary of the work done and a list of the names of the staff members who have been engaged in the work.

REPORT

1. The first part of the report deals with the general situation of the country and the progress of the work done during the year.

2. It is followed by a detailed account of the various projects and the results achieved. The report concludes with a summary of the work done and a list of the names of the staff members who have been engaged in the work.

3. The second part of the report deals with the general situation of the country and the progress of the work done during the year.

4. It is followed by a detailed account of the various projects and the results achieved. The report concludes with a summary of the work done and a list of the names of the staff members who have been engaged in the work.

5. The third part of the report deals with the general situation of the country and the progress of the work done during the year.

6. It is followed by a detailed account of the various projects and the results achieved. The report concludes with a summary of the work done and a list of the names of the staff members who have been engaged in the work.

CONTRIBUTION A L'ETUDE ANALYTIQUE D'UN NOUVEAU
PETROLE BRUT ALGERIEN HRS 162
Première partie : Etude analytique .

N.SKANDER, L.GOUAL, C.E CHITOUR*

Laboratoire de valorisation des énergies fossiles;
Département Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique,
10 Avenue Pasteur, Belfort, Alger.

ملخص :

الدراسة التحليلية للبتروال الجزائري لحاسي رمل HRS 162 تتمثل أولاً في تحليل أولي، ثم تقطير جوي ومفترق لهذا البتروال، وأخيراً تقدير عن طريق التجربة لأهم الخصائص الفيزيائية لبعض الكسور البتروالية طبقاً لنسوابط التحليل.

SUMMARY:

The analytical study of the algerian crude oil of Hassi R'mel HRS 162 consists first on the preliminary analysis, then an atmospheric and vaccum distillation of this crude, and finally the experimental determination of the main physical properties of the petroleum fractions in conformity with the analysis norms.

RESUME:

L'étude analytique du pétrole brut algérien de Hassi R'mel HRS 162 consiste en l'analyse préliminaire, suivie d'une distillation atmosphérique et sous-vide de ce pétrole, et enfin la détermination expérimentale des principales propriétés physiques des fractions pétrolières recueillies en conformité avec les normes d'analyse.

INTRODUCTION:

L'étude analytique des pétroles bruts se fait de nos jours par des techniques de plus en plus élaborées. Elle comporte tout d'abord des essais préliminaires sur le pétrole brut afin d'accéder à ses principales caractéristiques qui permettent d'évaluer sa nature et les différents schémas de raffinage possibles.

Une distillation du pétrole brut permet ensuite de fractionner celui-ci en plusieurs dizaines de fractions pétrolières dont les rendements dépendent essentiellement de la nature et de l'origine de chaque brut.

Enfin, des essais normalisés sont effectués sur les fractions pétrolières recueillies au cours de la distillation, afin d'accéder à leur principales propriétés physiques.

Notre étude analytique a porté sur un nouveau pétrole brut algérien issu de la région sud de Hassi-R'mel (HRS 162) et a comporté les parties suivantes:

1- Caractéristiques physico-chimiques du pétrole brut HRS 162:

Les propriétés physico-chimiques du pétrole brut HRS 162 sont obtenues en effectuant des analyses dont la majorité obéissent à des normes. Les résultats de ces analyses sont donnés dans le tableau 1:

N°	Caractéristiques	Résultats	Méthodes
1	Densité à 15°C (g/cm ³) °API	0.8465 35.7	Densimètre électronique DMA 601-PAAR
2	Viscosité cinématique (Cst) à 20°C à 37.8°C	68.13 8.74	Viscosité Cannon-Fenske (Norme AFNOR NET60-100)
3	Teneur en eau et sédiments(%vol)	0.12	Norme AFNOR NF M07-020
4	Teneur en eau (%volume)	<0.1	Norme AFNOR NF M07-045
5	Teneur en soufre (%poids)	0.14	Spectromètre RX-Higher Analytical (ISOSPCK)

6	Résidu conradson (%poids)	3.02	Norme AFNOR NF T60-116
7	Teneur en chlorures (mg/l)	40.95	Dosage potentiométrique-DOSIMAT E575 METROHM-MERISAU
8	Acidité minérale (mgKOH/g de brut)	3.12	Normes AFNOR NF T60-112
9	Tension de vapeur Reid à 100°F PSI kg/cm ²	3.6 0.25	Norme AFNOR NF M07-007
10	Point d'écoulement (°C)	+2.5	Norme AFNOR NF T60-105

TABLEAU 1 - CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU PÉTROLE BRUT HRS 162

Commentaires:

Les résultats obtenus montrent que le pétrole HRS 162 est un pétrole moyen ($d=0.8465$), à faible teneur en soufre, ce qui évitera les opérations ultérieures de désulfuration. Il présente également une faible teneur en eau et sédiments, ces derniers présentant des risques de corrosion des équipements et de bouchage des tubes des fours et des échangeurs suite à des dépôts. La valeur élevée du résidu conradson dénote une forte proportion en produits lourds. La proportion en produits légers, notamment les essences, doit être quant à elle réduite vu la valeur peu élevée de la tension de vapeur. Enfin, l'examen des valeurs élevées de la viscosité à 20°C et 37.8°C, ainsi que celle du point d'écoulement, montre qu'il s'agit d'un pétrole à prédominance paraffinique.

2 - Distillation TBP du pétrole brut HRS 162:

Après ces essais préliminaires, l'essai de distillation TBP du pétrole brut est réalisé dans un appareil de distillation Fisher autodeest model 800. Cette distillation est d'abord menée à pression atmosphérique puis sous-vide lorsque la température dans le ballon atteint une limite correspondant au début de cracking du résidu. Il s'agit d'une distillation discontinue qui permet la séparation des constituants d'un mélange en tête de colonne en fonction de leur température d'ébullition. Des fractions pétrolières sont recueillies

régulièrement tous les 4°C ou 5°C. En notant le volume (ou poids) de chacune d'elles, on arrive à tracer la courbe TBP qui est caractéristique de chaque pétrole brut.

La distillation du pétrole brut HRS 162 a été menée en trois étapes:

2-1- Distillation atmosphérique:

Cette distillation a été effectuée dans les conditions suivantes:

- Masse de la charge : 2866.2 g
- Volume de la charge : 3386 cm³
- Pression atmosphérique : 760 mmHg
- Taux de reflux : 1/5

Au cours de cette distillation, des gaz ont été piégés en tête de colonne (5.55% poids), et 41 fractions pétrolières ont été recueillies jusqu'à une température de 212°C en tête de colonne.

Les résultats de cette distillation sont portés dans le tableau 2:

F.P	T(°C) à 760mmHg	%poids	%poids cumulé	d ₄ ¹⁵	n _d ²⁰	% volume	%volume cumulé
PI	32.7	-	-	-	-	-	-
01	32.7-40	0.25	5.55	-	1.3553	-	-
02	40-50	0.13	5.68	-	1.3637	-	-
03	50-60	0.22	5.90	-	1.3731	-	-
04	60-64	0.21	6.11	-	1.3812	-	-
05	64-68	0.27	6.38	-	1.3909	-	-
06	68-72	0.19	6.57	-	1.3958	-	-
07	72-76	0.20	6.77	-	1.3998	-	-
08	76-80	0.23	7.00	-	1.4015	-	8.22
09	80-84	0.17	7.17	0.7172	1.4058	0.20	8.42
10	84-88	0.33	7.50	0.7166	1.4049	0.40	8.82

11	88-92	0.46	7.96	0.7162	1.4043	0.54	9.36
12	92-96	0.53	8.49	0.7188	1.4053	0.62	9.99
13	96-100	0.45	8.94	0.7232	1.4082	0.53	10.51
14	100-104	0.36	9.30	0.7279	1.4102	0.42	10.93
15	104-108	0.51	9.81	0.7284	1.4106	0.59	11.52
16	108-112	0.35	10.16	0.7286	1.4110	0.40	11.92
17	112-116	0.40	10.56	0.7289	1.4112	0.46	12.38
18	116-120	0.65	11.21	0.7297	1.4116	0.76	13.14
19	120-124	0.59	11.8	0.7322	1.4129	0.69	13.83
20	124-128	0.59	12.39	0.7369	1.4150	0.68	14.51
21	128-132	0.51	12.90	0.7426	1.4157	0.59	15.09
22	132-136	0.53	13.43	0.7468	1.4205	0.60	15.69
23	136-140	0.68	14.11	0.7493	1.4219	0.76	16.45
24	140-144	0.69	14.80	0.7502	1.4220	0.78	17.23
25	144-148	0.82	15.62	0.7532	1.4239	0.92	18.15
26	148-152	0.69	16.31	0.7558	1.4248	0.77	18.92
27	152-156	0.63	16.94	0.7592	1.4269	0.70	19.62
28	156-160	0.83	17.77	0.7618	1.4282	0.93	20.55
29	160-164	0.91	18.68	0.7650	1.4301	1.01	21.56
30	164-168	0.94	19.62	0.7667	1.4311	1.04	22.60
31	168-172	0.32	19.94	0.7700	1.4330	0.35	22.95
32	172-176	0.39	20.33	0.7700	1.4330	0.43	23.38
33	176-180	0.47	20.80	0.7709	1.4334	0.52	23.90
34	180-184	0.58	21.38	0.7730	1.4340	0.63	24.53
35	184-188	0.62	22.00	0.7753	1.4354	0.68	25.21
36	188-192	0.77	22.77	0.7773	1.4362	0.84	26.05
37	192-196	0.73	23.50	0.7795	1.4371	0.80	26.85
38	196-200	0.57	24.07	0.7817	1.4383	0.62	27.47
39	200-204	0.70	24.77	0.7838	1.4395	0.75	28.22

40	204-208	0.65	25.42	0.7853	1.4407	0.70	28.92
41	208-212	1.03	26.45	0.7866	1.4412	1.10	29.62
Résidu	212+	73.55	100			70.38	100

TABEAU 2 - DISTILLATION ATMOSPHERIQUE DU PETROLE BRUT HRS 162

L'apparition de fumées, annonciatrices d'un cracking thermique, fait que la distillation a été arrêtée à 212°C en tête de colonne, ce qui correspond probablement à 300°C dans le bouilleur, température de début de cracking des molécules relativement légères.

2-2- Distillation sous-vide à 100 mmHg:

Dans l'impossibilité de continuer la distillation à pression atmosphérique, et pour éviter le cracking thermique qui porterait atteinte à l'intégrité des molécules, le résidu atmosphérique est distillé sous un vide de 100 mmHg, la température est alors abaissée à 125.7°C.

Les conditions dans lesquelles s'est déroulée cette distillation sous vide sont les suivantes:

- Charge (résidu atmosphérique) : 2108,09g
- Le taux de reflux est maintenu à 1/5.

Neuf fractions seulement ont été recueillies jusqu'à une température de 221.4°C.

Les résultats de cette distillation sont données dans le tableau 3:

FP	T(°C) 100mmHg	760mmHg	%poids	%poids cumulé	$d_{4,15}$	$n_{4,20}$	% volume	%volume cumulé
42	125.7-149	212-220	1.67	28.12	0.7959	1.4453	1.77	30.72
43	149-158	220-230	1.51	29.63	0.7970	1.4461	1.60	32.32
44	158-167	230-240	1.95	31.58	0.8010	1.4479	2.06	34.38
45	167-176	240-250	1.79	33.37	0.8064	1.4508	1.88	36.26
46	176-185.1	250-260	1.79	35.16	0.8104	1.4533	1.87	38.13
47	185.1-194,1	260-270	1.87	37.03	0.8149	1.4568	1.95	40.08

48	194.1-203.2	270-280	1.62	38.65	0.8210	1.4582	1.7	41.75
49	203.2-212.3	280-290	2.08	40.73	0.8222	1.4598	2.14	43.89
50	212.3-221.4	290-300	2.12	42.85	0.8256	1.4610	2.18	46.07
Rési du..	221.4*	300*	57.15	100			53.93	100

TABLEAU 3 - DISTILLATION SOUS UN VIDE DE 100 mmHg DU PETROLE BRUT HRS 162

Cette distillation sous-vide n'a pu être poursuivie au delà de 300°C en tête de colonne, ce qui correspond à environ 400°C dans le bouilleur, afin d'éviter le cracking des molécules relativement lourdes.

2-3- Distillation sous vide à 5 mmHg:

Le résidu sous-vide étant toujours important (plus de 50%), nous avons poursuivi la distillation sous un vide poussé de 5 mmHg avec le même taux de reflux. La température a encore été abaissée à 143.9°C. Huit fractions pétrolières et un résidu sous-vide assez important ont été recueillis.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 4:

FP	T(°C) 5mmHg	760mmHg	%poids	%poids cumulé	d_{4}^{15}	n_{d}^{20}	% volume	%volume cumulé
51	143.9-152.1	300-310	1.57	44.42	0.8347	1.4652	1.59	47.66
52	152.1-160.2	310-320	1.34	45.76	0.8332	1.4655	1.36	49.02
53	160.2-168.4	320-330	2.09	47.85	0.8366	1.4670	2.11	51.13
54	168.4-176.6	330-340	1.80	49.65	0.8407	1.4687	1.82	52.95
55	176.6-184.9	340-350	1.81	51.46	0.8437	1.4710	1.81	54.46
56	184.9-193.2	350-360	1.87	53.33	0.8470	1.4729	1.87	56.63
57	193.2-201.5	360-370	1.93	55.26	0.8539	1.4759	1.92	58.55
58	201.5-209.9	370-380	1.50	56.76	0.8512	1.4748	1.49	60.04
rési du	209.9*	380*	43.24	100	0.9159	-	39.96	100

TABLEAU 4 - DISTILLATION SOUS UN VIDE DE 5 mmHg DU PETROLE BRUT HRS 162

De la même manière que précédemment, une température de 380°C en tête de colonne, soit environ 450°C dans le bouilleur, est la limite au deà de laquelle il n'est plus possible de distiller si l'on veut éviter le cracking des molécules lourdes.

Commentaires sur la distillation:

Sur la base des résultats obtenus, nous avons représenté la courbe de distillation TBP du pétrole brut HRS 162 (figure 1). Celle-ci montre que ce pétrole présente une coupe de type essence d'environ 27.5%, une coupe kérosène de 6.9%, une coupe gas-oil de 22.25%, une coupe fuel-oil de 3.4% et enfin un résidu de 39.9%.

La première observation que l'on peut tirer de ces résultats est la forte proportion en hydrocarbures lourds du pétrole HRS 162, ce qui lui confère un caractère assez particulier étant donné qu'un tel rendement en résidu aurait été plus probable pour un pétrole plus lourd. Cette anomalie est également traduite sur la figure 2 qui représente les courbes TBP de différents pétroles bruts dans le monde ainsi que celle du brut HRS 162. Nous remarquons alors que cette dernière coupe plusieurs courbes TBP pour venir se situer entre celles de deux pétroles plus lourds, soit les pétroles Aramco ($d=0.855$) et LaRosa ($d=0.994$). Cette figure montre également que les formes des courbes de distillation TBP sont caractéristiques, plus la pente est élevée, plus le pétrole est lourd et moins il donne de légers. C'est ainsi que la courbe de la figure 3 reliant les pentes moyennes des courbes TBP de différents pétroles bruts à leur rendement en essence montre que les pétroles lourds présentent des pentes moyennes élevées et des rendements faibles en essence, contrairement aux pétroles légers qui présentent de faibles pentes et des rendements en essence élevés. Le pétrole brut HRS 162 se situe quant à lui dans la zone intermédiaire correspondant aux pétroles moyens.

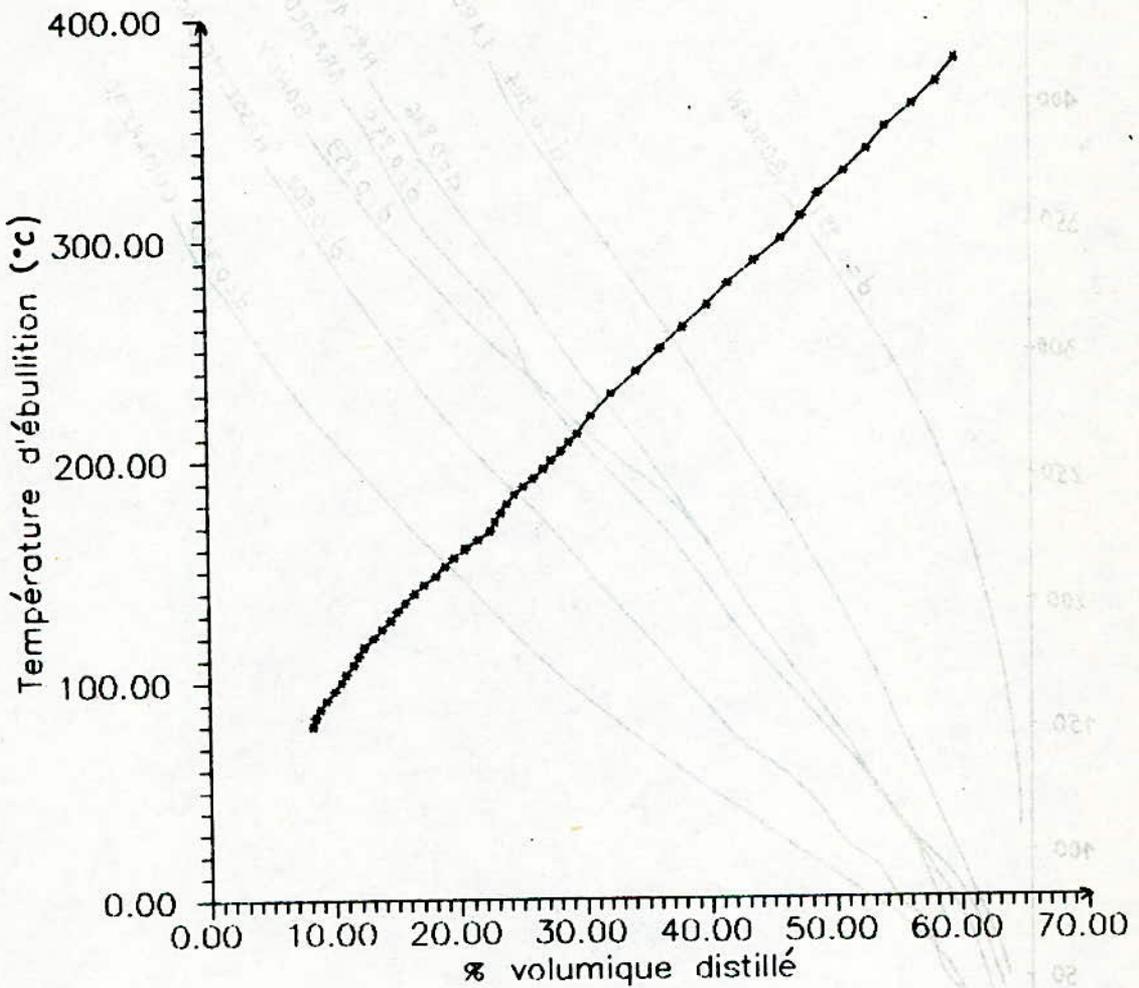
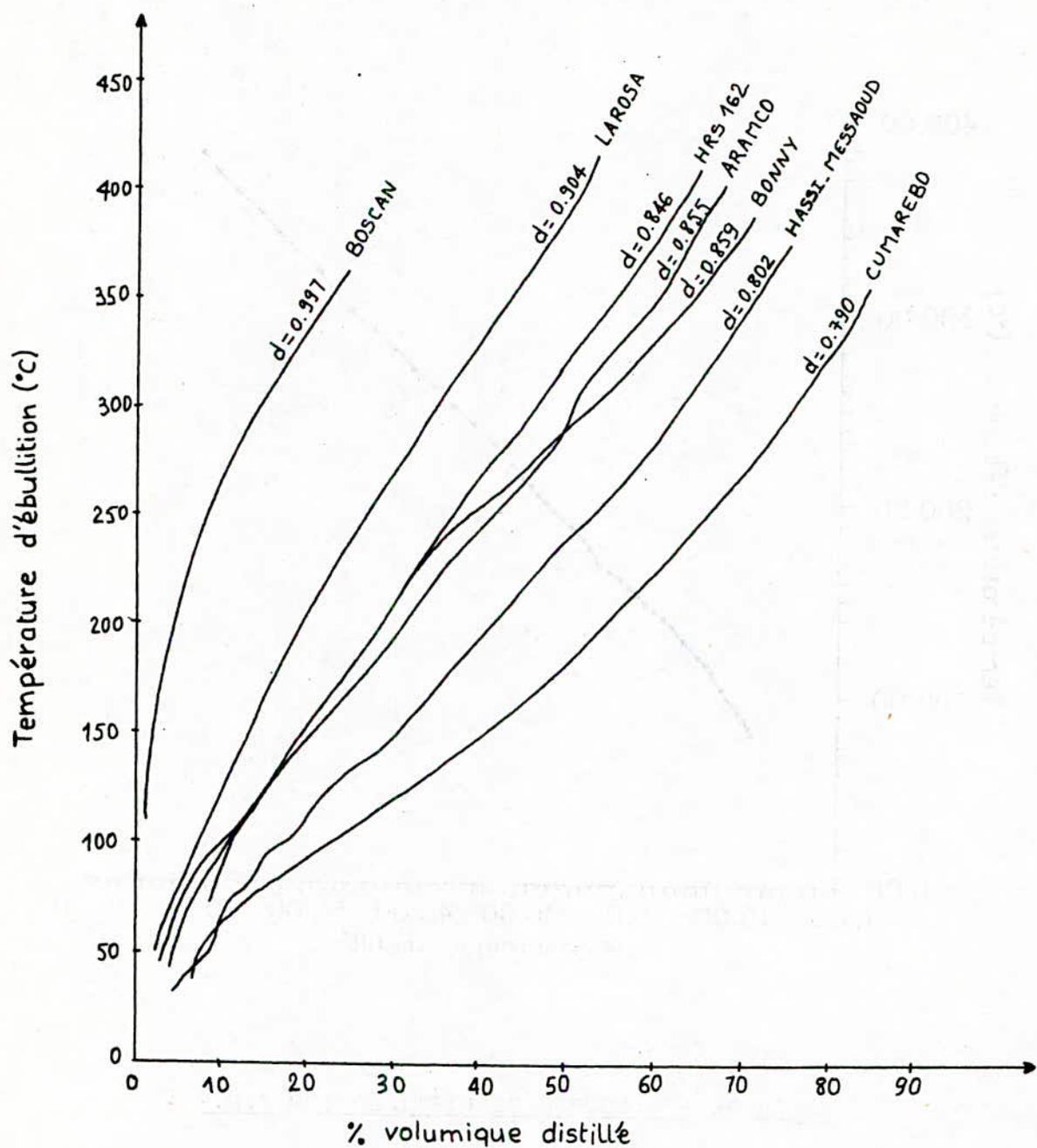


FIGURE 1 - COURBE DE DISTILLATION T.B.P

FIGURE 2 - COMPARAISON DES COURBES T.B.P. DE QUELQUES PÉTROLES
 AVEC CELLE DU BRUT HRS 154



**FIGURE 2 - COMPARAISON DES COURBES T.B.P DE QUELQUES PETROLES
AVEC CELLE DU BRUT HRS 162**

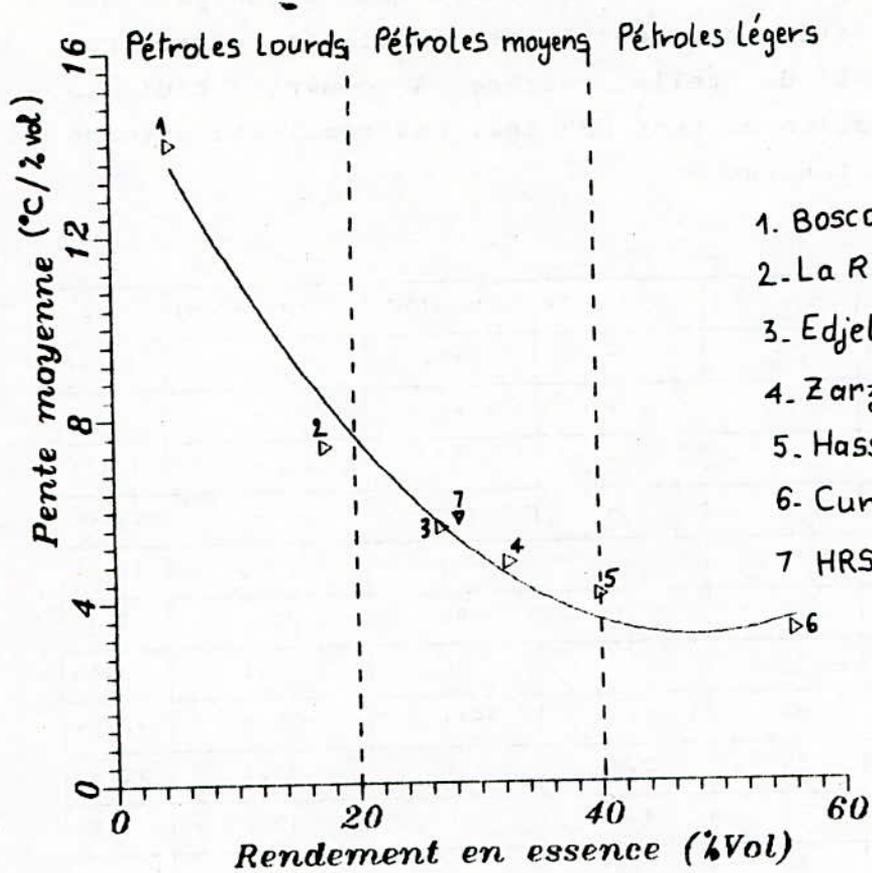


FIGURE 3 - VARIATION DES PENTES MOYENNES DES COURBES TBP

- DE QUELQUES PETROLES EN FONCTION
DE LEUR RENDEMENT EN ESSENCE

3 - Détermination expérimentale des propriétés physiques des fractions pétrolières moyennes et lourdes:

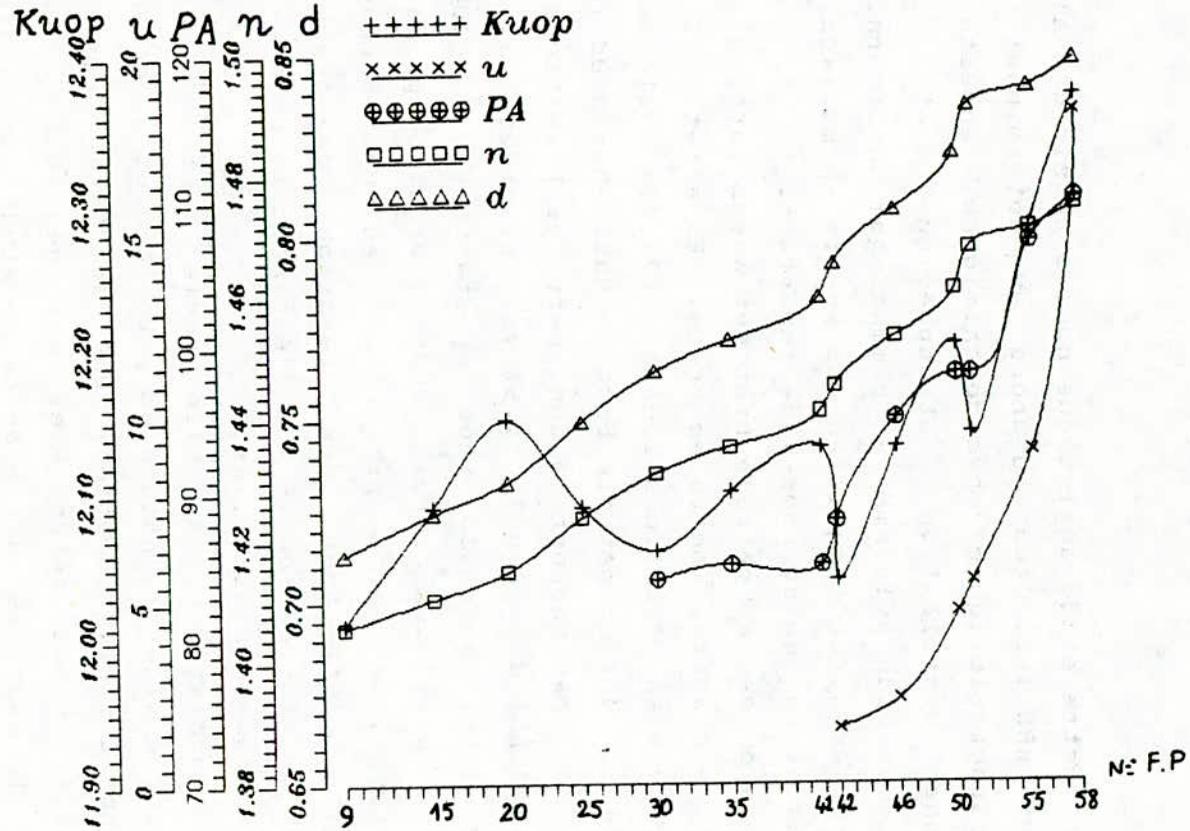
Nous avons procédé par la suite à la détermination expérimentale et en conformité avec les normes d'analyses des principales propriétés physiques de quelques fractions pétrolières choisies de telle manière à couvrir tout le domaine de distillation du brut HRS 162. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 5:

FP	d_4^{20}	n_D^{20}	PA (°C)	à 100 °F	Tcong(°C)	TS(dyne/cm)	Kuop
9	0.7130	1.4058	-	-	-	-	12.01
15	0.7243	1.4106	-	-	-	-	12.09
20	0.7328	1.4150	-	-	-	-	12.15
25	0.7493	1.4239	-	-	-	-	12.09
30	0.7629	1.4311	84	-	-73	27.3	12.06
35	0.7716	1.4354	85	-	-69	28.1	12.10
41	0.7830	1.4412	85	-	-50	28.1	12.13
42	0.7923	1.4453	88	1.54	-44	28.8	12.04
46	0.8069	1.4533	95	2.31	-28	30.4	12.13
50	0.8222	1.4610	98	4.69	-20	30.2	12.20
51	0.8353	1.4678	98	5.51	-17	30.0	12.14
55	0.8404	1.4710	107	9.06	06	30.3	12.28
58	0.8479	1.4748	110	18.38	12	26.1	12.37

TABLEAU 5 - PROPRIETES PHYSIQUES DE QUELQUES FRACTIONS PETROLIERES

Commentaires:

L'exploitation des résultats précédents a permis de tracer des courbes représentant l'évolution des principales propriétés de ces fractions (figure 4). Nous remarquons que d'une manière générale, ces propriétés augmentent avec la température d'ébullition, à l'exception du Kuop qui présente une allure irrégulière que l'on explique par les variations des prédominances des différentes familles d'hydrocarbures ou



**FIGURE 4 - EVOLUTION DES PRINCIPALES PROPRIETES
 PHYSIQUES DE QUELQUES FRACTIONS PETROLIERES**

encore par l'absence d'une nature chimique dans certains intervalles de températures.

CONCLUSION:

En conclusion, cette étude analytique nous a permis d'évaluer le pétrole brut HRS 162, tout d'abord en déterminant ses principales caractéristiques physico-chimiques, ensuite en effectuant une distillation atmosphérique et deux distillations sous-vide à 100mmHg et 5 mmHg, qui ont fourni 58 fractions pétrolières sur lesquelles des essais normalisés ont pu être réalisés et un résidu sous-vide important.

L'allure générale de ce pétrole brut est assez particulière comparativement à d'autres pétroles bruts. En effet, il est relativement pauvre en fractions légères (27.47% vol avant 200°C), comparé aux 40% du pétrole brut de Hassi-Messaoud ($d = 0.809$), mais riche par rapport à des pétroles Koweïtiens ou Venezueliens (BOSCAN, $d = 0.997$, 4.6% vol avant 200°C). Il présente en revanche, un résidu très important (environ 40%), ce qui le situe parmi les pétroles bruts lourds. De point de vue mise en oeuvre, la forte proportions en hydrocarbures lourds nécessite d'effectuer des opérations de cracking catalytiques et de visbreaking en vue d'estimer les rendements possibles en essence et en distillat.

Cette étude analytique, à elle seule est cependant insuffisante pour évaluer la nature du pétrole brut et définir toutes ses potentialités. En effet, une caractérisation plus approfondie des fractions pétrolières est nécessaire. Ceci fera l'objet de la deuxième partie de cette étude qui consiste en la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières par des méthodes de calcul basées pour la plupart sur des corrélations.

BIBLIOGRAPHIE

- [1]- X.NORMAND
Leçons sommaires sur l'industrie du raffinage du pétrole.
Tome 1. Edition Technip, (1977)
- [2]- S.E.CHITOUR
Raffinage du pétrole
Tome 1. OPU, (1983).
- [3]- P.WUITHIER
Le pétrole: Raffinage et génie chimique
Tome 1. Edition technip, (1972).
- [4]- H.MORGHANI
Etude analytique d'un brut Algérien de Hassi messaoud
par différentes méthodes.
Projet de fin d'études, génie chimique, dirigé par
le Pr S.E.CHITOUR, E.N.P, (1986).
- [5]- F.KSIRET
Distillation atmosphérique du pétrole brut de Hassi-
Messaoud.evaluation des fractions pétrolières légères
par CPG et IR.
projet de fin d'études, génie chimique, dirigé par
le Pr S.E.CHITOUR, E.N.P, (1980).
- [6]- W.YAICI
Comparaison de courbes de distillation TBP
expérimentalement et par chromatographie en phase
gazeuse.contribution à la détermination des propriétés
physiques de fractions pétrolières par CPG.
Projet de fin d'études, génie chimique, dirigé par
le Pr S.E.CHITOUR, E.N.P, (1980).
- [7]- P.HENRION, P.PICARD
Analyse des pétroles bruts
Institut Français du pétrole, vol 19, n°14, (1966).
- [8]- AFNOR, méthodes d'essais des produits pétroliers
bnpe, (1975).
- [9]- 1972, Annual book of ASTM standards (part 20)
American society of testing and materials.

CONTRIBUTION A L'ETUDE ANALYTIQUE D'UN NOUVEAU
PETROLE BRUT ALGERIEN HRS 162

Deuxième partie : Calcul des propriétés
physiques des fractions pétrolières.

L.GOUAL, N.SKANDER, C.E CHITOUR

Laboratoire de valorisation des énergies fossiles;
Département Génie Chimique, Ecole Nationale Polytechnique,
10 Avenue Pasteur, Belfort, Alger.

ملخص:

الجزء الثاني للدراسة المتعلقة بتقدير البترول الخام لحاسي رمل 162 HRS
يتمثل من جهة في التحليل الكروماتوغرافي ومن جهة أخرى في تقييم الخمائص
الفيزيائية للكسور البترولية باستعمال طرق رقمية أو خطية.

SUMMARY

The second part of Hassi R'mel crude oil HRS 162 evaluation concern on the one hand gas chromatography analysis and in the other hand estimation of physical properties of petroleum fractions by numerical or graphic methods.

RESUME

La deuxième partie de l'évaluation du pétrole brut de Hassi R'mel HRS 162 concerne d'une part des analyses par chromatographie en phase gazeuse et d'autre part l'estimation des propriétés physiques des fractions pétrolières par des méthodes numériques ou graphiques.

INTRODUCTION:

Dans la première partie de l'étude du nouveau pétrole brut algérien de Hassi-R'mel HRS 162, nous avons procédé à une étude analytique du pétrole brut en effectuant une distillation de ce brut et une analyse physico-chimique des fractions pétrolières en conformité avec les normes d'analyse.

Dans cette deuxième partie, et afin de compléter l'étude précédente, nous avons essayé sur la base de l'analyse par chromatographie en phase gazeuse d'une vingtaine de fractions pétrolières (21) d'estimer, à partir de l'analyse qualitative et quantitative, les principales propriétés physiques des fractions pétrolières, notamment celles qui n'ont pas pu être déterminées expérimentalement. Puis, par des méthodes de calcul basées sur des corrélations, abaques ou nomogrammes, nous avons approché les propriétés physiques des fractions pétrolières que nous avons comparé par la suite aux résultats obtenus à partir de la chromatographie en phase gazeuse.

Cette étude a été menée en trois parties: la première concernant l'analyse des gaz, la deuxième a porté sur l'analyse des huit premières fractions pétrolières légères issues de la distillation atmosphérique du pétrole brut HRS 162 et au calcul de leurs propriétés physiques. Enfin, dans la troisième partie nous avons analysé 12 fractions pétrolières moyennes et lourdes, choisies de telle manière à couvrir tout le domaine de distillation du pétrole brut, puis par différentes méthodes de calcul, nous avons pu estimer leurs principales propriétés physiques.

1 - Analyse des gaz:

L'analyse des gaz a été effectuée par chromatographie en phase gazeuse, dans les conditions suivantes:

- Type de chromatographe: Hewlett-Packard.HP 7510A.
- Colonne :
 - Type : remplie
 - Phase stationnaire : huile silicone DC200.
 - Diamètre intérieur : 2.4 mm.

Longueur : 9 m.

Température : 120°C.

- Température de la chambre d'injection : 200°C

- Gaz vecteur : hydrogène (25 cc/min).

- Détecteur :

Type : catharomètre.

Température : 200°C.

Les résultats de cette analyse sont donnés dans le tableau 1

constituants	% poids	poids(g)	%molaire	densite d_{15}
C ₃	6.98	10.603	9.80	0.507
iC ₄	14.51	22.042	15.30	0.562
nC ₄	47.95	72.841	50.79	0.583
iC ₅	13.10	19.900	11.02	0.624
nC ₅	10.89	16.543	9.19	0.630
iC ₆	1.78	2.704	1.23	0.657
nC ₆	1.19	1.808	0.62	0.653
iC ₇	0.37	0.562	0.25	0.682
nC ₇	3.23	4.907	1.80	0.687
Total	100.00	151.91	100.00	0.585

TABLEAU 1 - RESULTATS DE L'ANALYSE DES GAZ

2 - Etude des propriétés physiques des fractions pétrolières légères:

Cette étude a consisté en l'analyse par chromatographie en phase gazeuse des huit premières fractions pétrolières issues de la distillation du pétrole brut HRS 162, puis au calcul de leurs principales propriétés physiques moyennant différentes méthodes de calcul.

2-1- Analyse par chromatographie en phase gazeuse:

Ces analyses se sont déroulées dans les conditions suivantes:

- Type du chromatographe utilisé: Varian aerograph, série 1400.
- Colonne :
 - Type : capillaire
 - Phase stationnaire : squalane
 - Diamètre intérieur : 0.32 mm
 - Longueur : 60m
 - Programmation de température : $T_i=40^{\circ}\text{C}$, $\delta T=2^{\circ}\text{C}/\text{mn}$
- Température de la chambre d'injection = 150°C
- Gaz vecteur utilisé : azote (1 cc/min)
- Détecteur: à ionisation de flamme.
 - Température : 200°C
- Volume de l'échantillon injecté = 0,1 μl

L'identification des principaux hydrocarbures présents dans ces fractions pétrolières s'est effectué sur la base de banques de données. Dans le tableau 2 figurent les résultats de l'analyse qualitative et quantitative de la fraction n° 4 ($60^{\circ}\text{C}-64^{\circ}\text{C}$) issue de la distillation atmosphérique du brut HRS 162.

Constituants	Tr(mn)	% poids	%molaire
nC ₄	4.69	0.020	0.021
iC ₅	4.95	4.13	5.01
nC ₅	5.10	11.30	12.46
2-3 dim C ₄	5.38	2.73	1.68
2 met C ₅	5.76	28.80	28.98
3 met C ₅	5.97	13.31	13.27
nC ₆	6.26	23.96	23.17
met C _v C ₅	6.82	2.04	2.05
Benzène	7.23	9.30	9.10
cyclo C ₆	7.81	0.79	0.85
2 met C ₆	8.03	0.71	0.60

3 met C ₆	8.39	0.76	0.76
3 met C ₅	8.93	0.32	0.30
nC ₇	9.41	1.20	1.01
met C ₇ C ₈	10.67	0.21	0.30
Toluène	12.13	0.42	0.50
Total	-	100	100

**TABLEAU 2- RESULTATS DE L'ANALYSE
DE LA FRACTION N°4.**

Les résultats de l'analyse des huit fractions pétrolières légères nous ont alors permis d'approcher la composition globale de ces fractions comme le montre le tableau 3:

FP	1	2	3	4	5	6	7	8
XP	100.0	98.6	94.7	87.2	78.1	79.9	61.5	65.8
XN	0.0	0.3	1.2	3.2	6.2	4.2	15.0	15.4
XA	0.0	1.1	4.1	9.6	15.7	15.9	23.5	18.8

TABLEAU 3 - COMPOSITION GLOBALE DES FRACTIONS PETROLIERES LEGERES

L'exploitation de l'analyse chromatographique de ces fractions légères a permis de représenter la distribution des principaux hydrocarbures présents dans les fractions légères (figure 1). Nous constatons que les allures des courbes sont différentes selon qu'il s'agisse d'un hydrocarbure léger ou relativement lourd. D'une manière générale, les hydrocarbures se concentrent dans les fractions correspondant à leur température d'ébullition. Cependant, certains d'entre eux, comme c'est le cas du benzène, sont présents dans des fractions bien avant que leur température d'ébullition ne soit atteinte. On explique ceci par d'éventuels phénomènes d'entraînement des hydrocarbures relativement lourds par des plus légers lors de leur vaporisation.

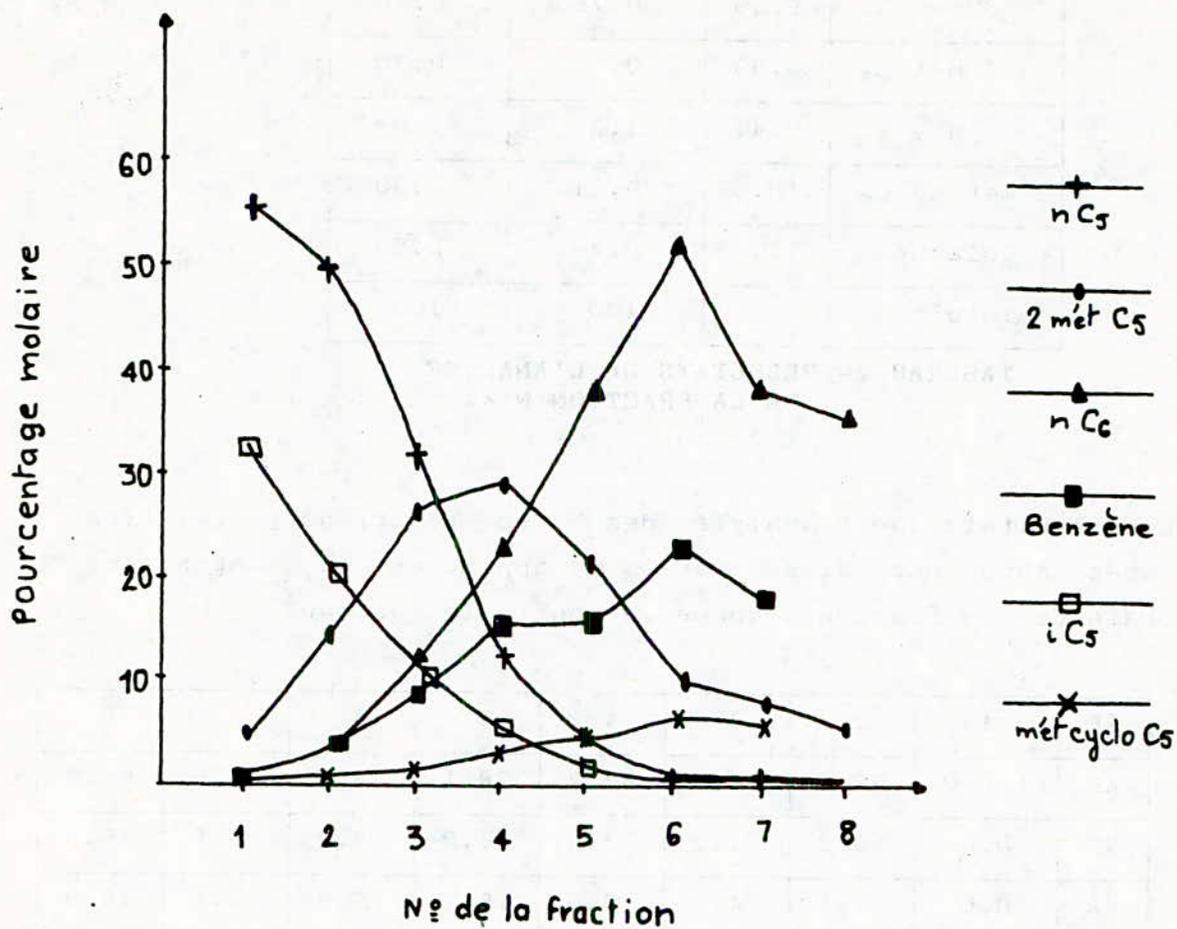


FIGURE 1 - DISTRIBUTION DE QUELQUES HYDROCARBURES
DANS LES FRACTIONS PETROLIERES LEGERES

2-2- Calcul des propriétés physiques moyennes:

L'analyse des fractions pétrolières légères par chromatographie en phase gazeuse (CPG) nous permet de calculer leurs principales propriétés physiques en supposant qu'elles sont additives. Ces propriétés sont ensuite comparées à celles obtenues par des méthodes de calcul ou graphiques.

Les résultats des calculs des principales propriétés physiques de la fractions n°4 sont portés dans le tableau 4:

Propriété	Méthodes de calcul	Valeurs
Température d'ébullition °C	CPG	62.1
	Température mean average	62
	Ecart (%)	0.2
Indice de réfraction	CPG	1.3841
	Expérience	1.3812
	Ecart (%)	0.2
Densité	CPG	0.678
	Nomogramme [9]	0.675
	Ecart (%)	0.4
Masse molaire g	CPG	83.2
	Diagramme Kuop [1]	84.0
	Ecart (%)	1.0
Volume molaire ml/mole	CPG	124.2
	Nomogramme [9]	124.8
	Ecart (%)	0.5
Tension superficielle dyne/cm	CPG	18.8
	Corrélation MACLEOD-SUGDEN [3]	18.3
	Ecart (%)	2.7
Chaleur de vaporisation Kcal/mole	CPG	6.7
	Nomogramme [9]	6.8
	Ecart (%)	1.5

Pression critique atm	CPG	32.5
	Nomogramme [9]	32.5
	Ecart (%)	0.0
Température critique °C	CPG	243.5
	Nomogramme [9]	234.2
	Ecart (%)	4.0
Volume critique l/mole	CPG	0.35
	Nomogramme [9]	0.35
	Ecart (%)	0.0

TABEAU 4 - CALCUL DES PROPRIETES PHYSIQUES DES FRACTIONS PETROLIERES LEGERES

Commentaires:

Les méthodes de calcul utilisées donnent des résultats assez proches, présentant des écarts acceptables. L'hypothèse d'additivité semble donc être vérifiée.

3 - Etude des propriétés physiques des fractions pétrolières moyennes et lourdes:

3-1- Analyse par chromatographie en phase gazeuse:

L'analyse des 12 fractions pétrolières moyennes et lourdes choisies s'est effectuée dans les conditions suivantes:

- Type de chromatographe : 7030A Gas Chromatograph
(Hewlett Packard)

- Température du four : 170°C

- Température de la chambre d'injection : 250°C

- colonne:

Type : capillaire

Phase stationnaire : Silicone DB-5

Epaisseur du film : 0.25 µm

dimensions : 30 m X 0.243 mm

- détecteur :

Type : à ionisation de flamme

Température : 350°C

- Gaz vecteur : azote

- Volume injecté : 0.1 µl

L'analyse qualitative s'est faite dans ce cas en utilisant la méthode des indices de KOVATS. Cette étude étant longue et fastidieuse, nous n'avons pu identifier avec une relative certitude que les normale paraffines. En ce qui concerne le reste des hydrocarbures, l'identification s'est faite d'une manière aléatoire, notamment lorsqu'il s'agit d'isomères d'un même corps. De plus, nous n'avons pris en compte que les hydrocarbures présents en prédominance étant donné que notre ambition n'est pas de connaître tous les hydrocarbures présents dans ce pétrole mais uniquement ceux qui participent d'une manière significative dans la propriété moyenne de la fraction pétrolière. Cependant, il aurait été plus rigoureux d'utiliser un couplage chromatographie en phase gazeuse/spéctrométrie de masse avec plusieurs colonnes aux conditions optimales afin de vérifier la validité des résultats obtenus.

Les résultats détaillés de l'analyse de la fraction pétrolière n°46 (250°C-260°C) issue de la distillation du pétrole brut HRS 162 sont portés dans le tableau 5 :

N°pic	Tr(s)	Teb(°C)	Constituant	% poids
1	354.33	235	Tridécano	5.35
2	439.37	243.5	cyclo C ₁₂	1.78
3	467.72	245.5	octylcyclo C ₈	6.71
4	481.89	246.8	2,3-dimét C ₁₂	3.57
5	496.06	247.5	héptylcycloC ₈	2.97
6	512.59	248.5	héptyl bz	5.35
7	583.46	253	tétradécano	21.98
8	592.93	254	2,2-dimét C ₁₅	5.94

9	614.17	255	decylcyclohexyl C ₄	7.72
10	654.33	256.5	phényl bz	4.76
13	663.78	257	2,2-dimét C ₁₃	2.08
14	680.31	258	cyclo C ₁₃	2.08
15	737.01	260.5	2,2-dimét. bi phényl	5.94
16	762.99	261.5	1. et. naphthalène	5.94
17	796.06	262.5	2. et. naphthalène	9.21
18	819.68	263.5	nonylcyclo C ₅	2.08
19	864.57	264.5	pentadécane	6.54
Total	-	-	-	100

**TABLEAU 5 - RESULTATS DE L'ANALYSE
DE LA FRACTION N°46**

Nous avons déduit par la suite, à partir de l'analyse des 12 fractions pétrolières moyennes et lourdes, la composition globale de ces fractions en paraffines, naphtés et aromatiques, comme le montre le tableau 6:

FP	9	15	20	25	30	35	41	42	46	50	51	55
X _p	88.5	77.2	73	62.1	71.8	73.8	61.0	54.3	45.5	48.9	51.5	56.9
X _n	8.5	18.7	21.5	23	13.5	8.8	7.0	6.0	23.3	26.2	29.2	25.9
X _a	3	4.1	5.5	14.9	14.7	17.4	32.0	39.7	31.2	24.9	19.3	17.2

**TABLEAU 6 - RESULTATS DE L'ANALYSE DES FRACTIONS PETROLIERES
MOYENNES ET LOURDES**

3-2- Calcul des propriétés physiques moyennes:

Moyennant différentes méthodes de calcul, on arrive à approcher les propriétés physiques moyennes des fractions moyennes et lourdes sélectionnées. L'un de nos repères étant la chromatographie en phase gazeuse, et malgré l'incertitude que nous avons décrite, nous avons comparé différentes propriétés et nous avons essayé de déduire les pourcentages d'erreur.

Le tableau 7 fournit des exemples de calcul des principales propriétés physiques de la fraction n°46 issue de la distillation du pétrole brut HRS 162.

Propriété	Méthodes de calcul	Valeurs
Masse molaire g	Diagramme Kuop [1]	200
	Corrélation de HUANG [2]	198.0
	Ecart (%)	1.0
	Corrélation de GAOUER [12]	200
	Ecart (%)	0.0
Pression critique atm	Abaque [1]	18.2
	Corrélation de GAOUER [12]	18.4
	Ecart (%)	1.1
	Méthode de LYDERSEN [2]	15.9
	Ecart (%)	14.5
Température critique °C	Abaque [1]	434
	Corrélation de GAOUER [12]	434
	Ecart (%)	0.0
	Méthode de LYDERSEN [2]	435.3
	Ecart (%)	0.3
Tension superficielle dyne/cm	Expérience	30.4
	Corrélation des états correspondants [2]	28.0
	Ecart (%)	8.5
	Loi d'additivité	28.3
	Ecart (%)	7.4
Chaleur spécifique Kcal/Kg.C	Abaque [1]	0.70
	Equation FALLON et WATSON [2]	0.69
	Ecart (%)	1.4
	Loi d'additivité	0.63
	Ecart (%)	11.1
Chaleur de vaporisation	Abaque [1]	58.3
	Règle de MAXWELL [2]	56.6

Kcal/Kg	Ecart (%)	3.0
Pouvoir calorifique supérieur Btu/Lb	Abaque [1]	19 980
	Abaque [4]	19 860
	Ecart (%)	0.6
Pouvoir calorifique inférieur Btu/Lb	Abaque [4]	18 600

TABLEAU 7 - CALCUL DES PROPRIETES DES FRACTIONS PETROLIERES MOYENNES ET LOURDES

Commentaires:

Sur les résultats obtenus, les accords sont différents selon les méthodes, mais acceptables pour la plupart. Ceci revient à dire que les propriétés ne sont que faiblement perturbées par la nature des hydrocarbures identifiés au cours de l'analyse chromatographique.

Enfin, d'une façon générale, nous avons pu connaître l'ordre de grandeur de quelques propriétés physiques des fractions pétrolières, les plus importantes, notamment celles dont la détermination expérimentale est difficile, voire impossible.

CONCLUSION:

Par un éventail de méthodes de calcul, nous avons pu estimer les principales propriétés physiques moyennes des fractions pétrolières, très utiles dans l'évaluation de la nature d'un pétrole brut en vue de traitements ultérieurs.

L'intérêt de ces méthodes numériques ou graphiques, a été constaté, notamment pour les propriétés difficilement accessibles expérimentalement en terme de coûts et de délais. La contribution des propriétés physiques des différents hydrocarbures identifiés par chromatographie en phase gazeuse a permis également de retrouver les propriétés physiques moyennes des fractions pétrolières que nous avons comparées aux corrélations. Les résultats obtenus semblent être cohérents malgré l'imprécision objective de l'analyse qualitative, qui

nous a amené à trancher à tort ou à raison pour des hydrocarbures que nous n'avons pas pu confirmer par d'autres méthodes. Ceci prouve deux choses: d'une part que l'hypothèse d'additivité semble être vérifiée et d'autre part, que les propriétés sont faiblement perturbées par la nature des hydrocarbures s'agissant d'hydrocarbures d'une même famille ou de familles voisines pour lesquels des effets d'écran sont souvent observés.

Ces résultats cependant recevables, doivent être confirmés par d'autres techniques plus élaborées.

Le pétrole brut HRS-162 est loin d'avoir livré tous ses secrets. Si la production de ce puits est élevée, une mise en oeuvre du pétrole brut fera l'objet d'une étude ultérieure.

BIBLIOGRAPHIE

[1]- P.WUITHIER

Le pétrole: Raffinage et génie chimique
Tome 1. Edition technip, (1972).

[2]- S.E.CHITOUR

Corrélations sur les pétroles bruts et les fractions
pétrolières.
(tome 2), OPU, (1983).

[3]- R.C.REID, J.M.PRAUSNITZ, T.K.SHERWOOD

The properties of gases and liquids.
Edition Mc Graw Hill, (1977).

[4]- J.B.MAXWELL

Data book on hydrocarbon
Edition Van Nostrand, (1950).

[5]- M.R.RIAZI, T.E.DAUBERT

Characterization parameters for petroleum fractions.
Industrial engineering chemical process, vol 26, (1987).

[6]- M.R.RIAZI, T.E.DAUBERT

Prediction of molecular type analysis of petroleum
fractions and coal liquids.
industrial engineering chemical process, vol 25, (1987).

[7]- P.GOUËL

Etude des corrélations entre la composition des mélanges

d'hydrocarbures et leurs propriétés physiques.

Institut français du pétrole, vol 36, n°7, (1979).

[8]- F. BOUDJELLALI

Contribution à la détermination des propriétés physiques et chimiques des fractions lourdes.

Thèse de magister, génie chimique, sous la direction du Pr S.E.CHITOUR, E.N.P, (1991).

[9]- O. KITOUS

Contribution à l'étude des propriétés thermodynamiques de fractions pétrolières du pétrole brut Algérien par diverses méthodes numériques.

Thèse de magister, génie chimique, sous la direction du Pr S.E.CHITOUR, E.N.P, (1990).

[10]- R. MOUSSAOUI

Contribution à la détermination des propriétés physiques des fractions pétrolières.

Thèse de magister, génie chimique, sous la direction du Pr S.E.CHITOUR, E.N.P, (1985).

[11]- S. SMAIL

Etablissement de logiciels de recherche sur les propriétés physiques des fractions pétrolières.

Projet de fin d'études, génie chimique, dirigé par le Pr S.E.CHITOUR, E.N.P, (1991).

[12]- F. GAOUER

Etablissements de quelques corrélations sur les propriétés des fractions pétrolières légères.

Projet de fin d'études, génie chimique, dirigé par le Pr S.E.CHITOUR, E.N.P, (1992).

ESSAIS DE SULFATATION EN DISCONTINU
D'UNE COUPE D'ALCOOLS GRAS ETHOXYLES.

Par F. ATABI, T. AHMED ZAID et S.E. CHITOUR

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles
Ecole Nationale Polytechnique
10, Ave Pasteur/El-Harrach/ALGER

الملخص :

ان عملية سلفطة قدح تجارى لكحول داسم اقزوسيلي
قد تمت داخل مفاعل زجاجى بحجم 500 مل، المؤثر
المسلفت المستعمل هو حمض الكبريت مركز ب 96 % .
تأثير العوامل مثل الحرارة، الكسر المولى (حمض/كحول)
و الترتيب الاضافى لمفاعلات على مردود المادة المنشطة
و الحصول على بعض خصائص حصول التفاعل .

Résumé: La sulfatation d'une coupe commerciale d'alcools gras éthoxylés a été conduite dans un réacteur en verre de 500 ml. L'agent sulfonant utilisé est l'acide sulfurique concentré à 96%. L'influence des paramètres température, rapport molaire des réactifs (acide/alcool) et ordre d'addition des réactifs sur le rendement en matière active et sur quelques unes des caractéristiques du produit de la réaction a été recherchée.

Summary: Sulfation of a commercial cut of ethoxylated fatty alcohols has been conducted in a 500 ml glass reactor with 96% concentrated sulfuric acid. The influence of temperature; molar ratio and order of addition of the reactives on the active matter yield and on some of the product physico-chemical properties has been investigated.

I. INTRODUCTION.

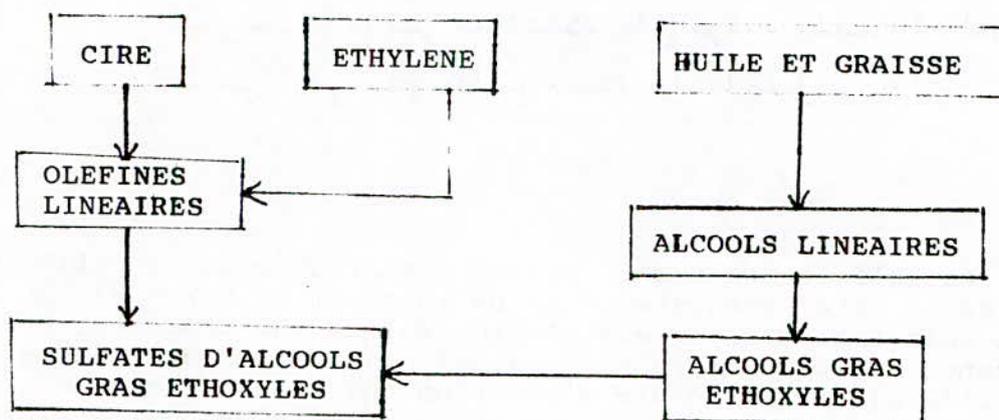
C'est la pénurie de corps gras pendant la 2ème guerre mondiale qui a conduit au développement des produits tensio-actifs de synthèse. La substitution partielle du savon par ces produits synthétiques - principalement à base d'alkylbenzènesulfonates (ABS) - s'est poursuivie en réalité, en raison des contraintes de lavage en eau calcaire. Elle a suivi ensuite, après 1960, le développement du parc des machines à laver dans les pays industrialisés. Ces ABS ont eux-même évolués pour satisfaire les exigences de biodégradabilité et d'environnement (élimination des mousses sur les rivières et réduction de la toxicité vis à vis des poissons). C'est ainsi que depuis 1975, les ABS utilisés en Europe pour les détergents ménagers sont biodégradables.

L'évolution récente de ces produits de lavage, les exigences de biodégradabilité, ont conduit au développement des alcools gras éthoxylés dont une part est obtenue par voie pétrochimique. Ces produits permettent entre-autres le lavage à basse température des fibres synthétiques et une économie d'énergie.

Schématiquement, la fabrication des tensio-actifs se fait en deux étapes à partir des produits de base:

- Synthèse ou extraction à partir de coupes pétrolières appropriées de la chaîne hydrocarbonée lipophile.
- Addition de la fonction hydrophile (groupement fonctionnel).

Dans le cas des sulfates d'alcools gras éthoxylés qui nous intéresse, le schéma de fabrication est le suivant:



Le présent travail comporte deux parties:

- La caractérisation d'une coupe d'alcools gras éthoxylés synthétique;
- La synthèse de matière active à partir de celle-ci, par réaction avec l'acide sulfurique concentré. Il y a lieu de remarquer qu'industriellement, c'est le trioxyde de soufre et non l'acide sulfurique qui est utilisé comme agent sulfonant.

II. PARTIE EXPERIMENTALE.

II 1. ANALYSE ET CARACTERISATION DE LA COUPE D'ALCOOLS GRAS ETHOXYLES.

La coupe analysée est un échantillon de matière première importée par l'Entreprise Nationale des Détergents (ENAD). La fiche technique relative à ce produit est donnée dans le tableau 1 ci-dessous:

TABLEAU 1 : Caractéristiques techniques du produit.

Dénomination: Alcool laurique synthétique + 2 O.E.
Formule: $R-CH_2-(CH-CHO)_2-OH$

Indice d'acide	190 ± 4 mg KOH/g
Polyglycol éthylénique	1 % max
Aspect	liquide clair
pH (sol. 5%)	5 - 7
Teneur en eau	0,05 % max
Composition moyenne:	

C ₁₂	20 % ± 5 %
C ₁₃	30 % ± 5 %
C ₁₄	30 % ± 5 %
C ₁₅	20 % ± 5 %

Poids moléculaire: 247 - 253

Le tableau 2 ci-dessous rassemble les principales caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon analysé, conformément aux normes d'analyses.

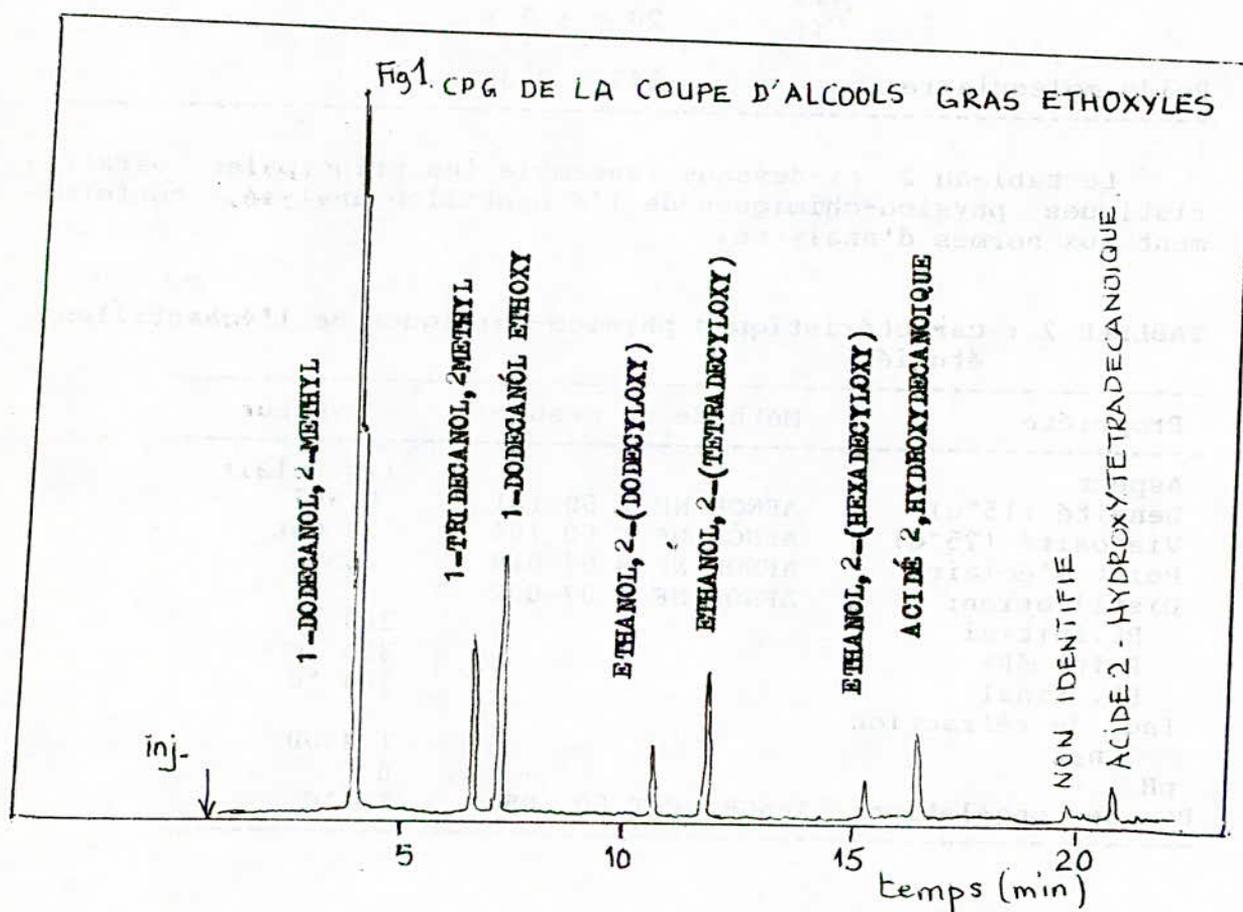
TABLEAU 2 : Caractéristiques physico-chimiques de l'échantillon étudié.

Propriété	Méthode de mesure	valeur
Aspect	/	liq. clair
Densité (15°C)	AFNOR NF T 60 101	0,907
Viscosité (25°C)	AFNOR NF T 60 100	28 Cst
Point d'éclair	AFNOR NF M 07-019	265°C
Distillation:	AFNOR NF M 07-002	
Pt. initial		260 °C
Point 50%		320 °C
Pt. final		360 °C
Ind. de réfraction		
n ₂₀		1,4500
pH		6
Pt. de congélation	AFNOR NF T 60 105	12 °C

L'analyse qualitative et quantitative a été réalisée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse HP 5890 équipé d'un détecteur de masse HP 5971A. Les conditions opératoires permettant la séparation des divers constituants du mélange sont rassemblées dans le tableau ci-dessous:

Colonne : BP1 (Diméthyl siloxane) 25m x 22mm x 0,25u
 Four : 150 à 300°C à raison de 5°C/minute
 Injecteur : 250°C / diviseur de débit 1:100 / 0,1 µl
 Détecteur : détecteur de masse HP 5971 A MSD
 Mode de balayage: ionique total

Les figures suivantes montrent le chromatogramme de l'échantillon dans les conditions opératoires précisées ci-dessus ainsi que sa composition centésimale massique.



TABEAU 4: COMPOSITION CENTESIMALE MASSIQUE DE LA COUPE D'ALCOOLS GRAS ETHOXYLES.

Tr (min)	Composé	% mass.	Formule
4,2	1-dodécanol, 2-méthyl	38,9	C ₁₃ H ₂₈ O
6,7	1-tridécanol, 2-méthyl	10,1	C ₁₄ H ₂₈
7,4	1-dodécanol éthoxy	19,7	C ₁₄ H ₃₀ O ₂
10,7	Ethanol, 2-(dodécyloxy)	5,4	C ₁₄ H ₃₀ O ₂
12,0	Ethanol, 2-(tétradécyloxy)	13,2	C ₁₆ H ₃₄ O ₂
15,5	Ethanol, 2-(hexadécyloxy)	2,7	C ₁₈ H ₃₈ O ₂
16,5	Acide 2-hydroxydécanoïque	6,5	C ₁₀ H ₂₀ O ₃
19,9	Non identifié	1,1	/
20,9	Acide 2-hydroxytétradécanoïque	2,4	C ₁₄ H ₂₈ O ₃

L'identification des pics a été effectuée par comparaison des spectres de masse des solutés avec les spectres de référence de la banque de données. Cette identification est faite par un logiciel de recherche en bibliothèque dont est muni la station de travail.

Il y a lieu de noter ici la différence de distribution en atomes de carbone de l'échantillon avec celle qui est donnée par la fiche technique. L'échantillon qui nous a été remis a la composition globale suivante:

C ₁₀ :	6,5%
C ₁₃ :	38,9%
C ₁₄ :	37,6%
C ₁₆ :	13,2%
C ₁₈ :	2,7%

II 2. ESSAIS DE SULFATATION.

La réaction de sulfatation est conditionnée par trois facteurs:

- La température de réaction;
- Le rapport molaire des réactifs (acide /alcool);
- La concentration de l'agent sulfonant.

Nous avons en outre, considéré l'ordre d'addition des réactifs. Dans tous nos essais, nous avons utilisé de l'acide sulfurique à 96%. Tenant compte de ces paramètres, nous avons procédé aux essais suivants où nous envisageons trois températures (25,45 et 65°C); trois rapports molaires (R M) acide/alcool (1,08, 1,54 et 2,26) et les deux ordres d'addition (ordre ALAC: ALcool additionné graduellement à l'ACide et l'ordre inverse ACAL).

ESSAI N°	ORDRE A L A C								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
t (°C)	25			45			65		
R M	1,08	1,54	2,26	1,08	1,54	2,26	1,08	1,54	2,26

ESSAI N°	ORDRE A C A L								
	10	11	12	13	14	15	16	17	18
t (°C)	25			45			65		
R M	1,08	1,54	2,26	1,08	1,54	2,26	1,08	1,54	2,26

Protocole opératoire:

La charge préalablement préchauffée est introduite dans le réacteur. Le réactif, alcool ou acide selon le cas, est ajouté goutte à goutte, sous agitation, et le débit réglé de façon à maintenir une température constante dans la masse réactionnelle. L'agitation est maintenue encore pendant trente minutes après l'addition du réactif. Le produit est ensuite neutralisé à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium à 20% jusqu'au virage de la phénolphthaléine, initialement introduite dans le réacteur. La masse obtenue est alors traitée à l'alcool isopropylique afin de séparer la phase organique contenant la matière active dissoute et la phase minérale composée essentiellement de sulfate de sodium. Ce dernier précipite sous forme de cristaux. L'alcool isopropylique est récupéré par simple distillation. A l'intérieur du ballon, il reste un produit d'aspect gélatineux contenant la matière active proprement dite, des traces d'alcool isopropylique, de l'eau et des produits insulfatés.

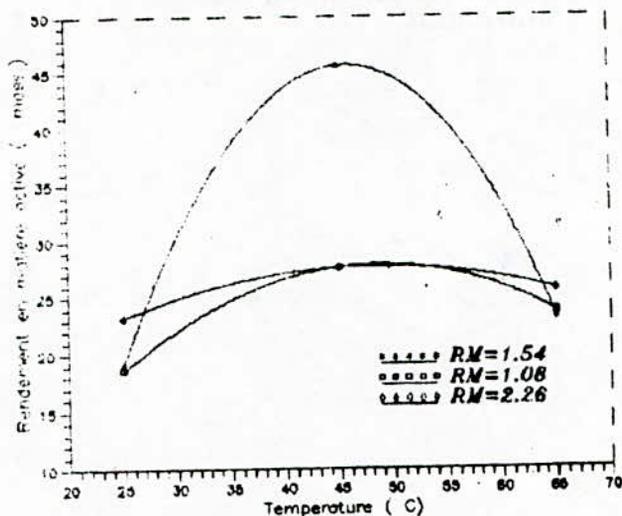
II 3. ANALYSE ET CARACTERISATION DES PRODUITS DE LA REACTION

Les essais effectués avaient pour objectif principal la détermination des conditions opératoires permettant l'obtention d'un maximum de matière active ainsi que l'évaluation de quelques caractéristiques physico-chimiques du produit. Ainsi l'influence de la température et du rapport molaire des réactifs sur le rendement en matière active ainsi que sur le pouvoir moussant du produit a été particulièrement recherchée. D'autres caractéristiques telles que le pouvoir mouillant, la tension superficielle, la concentration micellaire critique (CMC) et la teneur en sulfate minéral ont été étudiées. La plupart de ces propriétés ont été déterminées par des méthodes normalisées (Normes d'Entreprise).

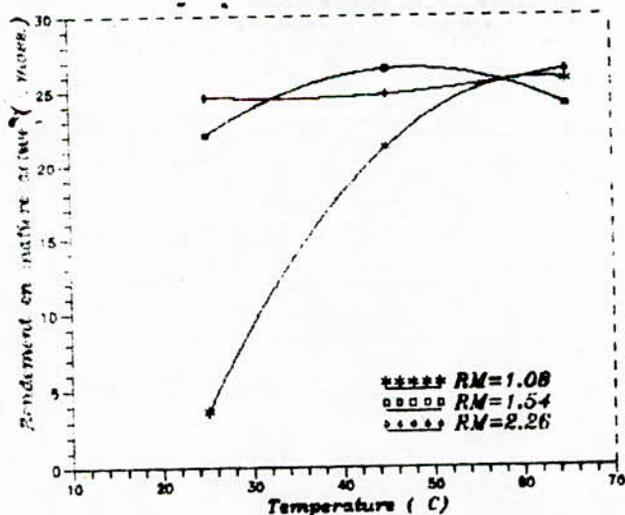
Les figures 2 et 3 ci-après illustrent l'influence de la température et du rapport molaire des réactifs sur le rendement en matière active. L'examen de ces figures montre que les meilleurs résultats sont obtenus à la température de 45°C et pour un rapport molaire de 1,54.

Les faibles rendements en matière active enregistrés durant ces essais peuvent s'expliquer par la faible réactivité de l'agent sulfonant d'une part et par une décomposition partielle du produit sulfaté lors de l'opération de distillation.

FIG(2): Influence de la température sur le rendement en MA ordre ALAC

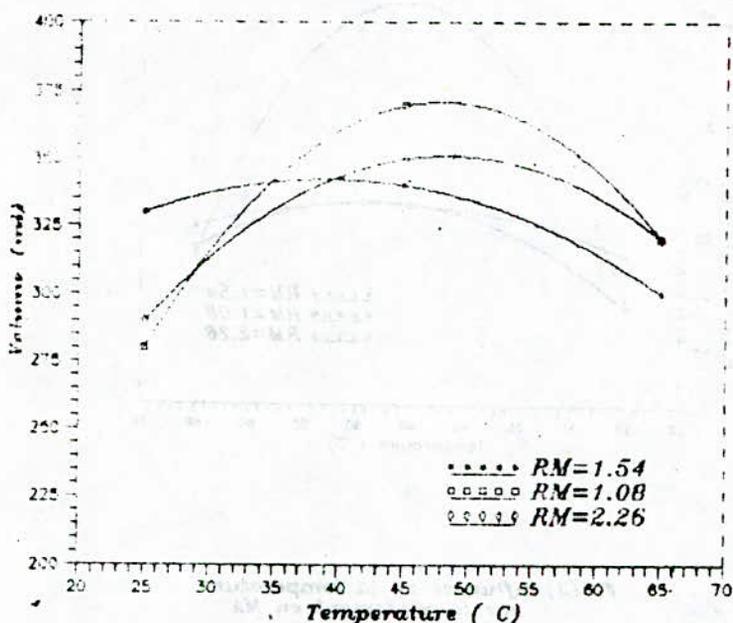


FIG(3): Influence de la température sur le rendement en MA ordre ACAL

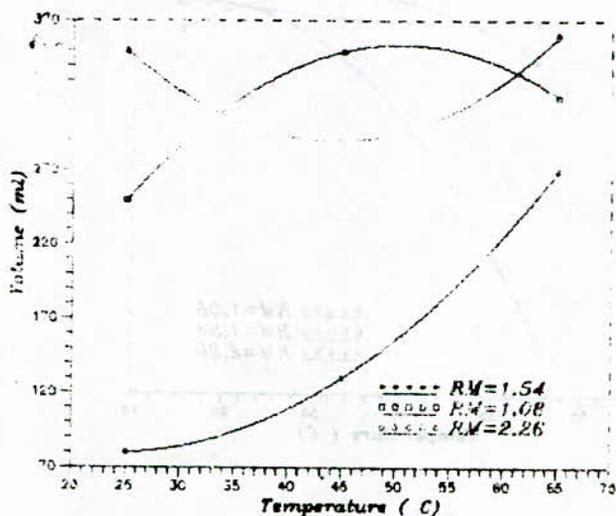


L'influence de la température et du rapport molaire sur le pouvoir moussant est traduite par les figures 4 et 5 ci-dessous. Nous remarquons que cette caractéristique évolue dans le même sens que celui du rendement en matière active. Il est à noter également que l'ordre d'addition des réactifs n'a pratiquement pas d'influence sur la qualité du produit.

FIG(4): Influence de la température sur le volume de la mousse ordre ALAC



FIG(5) Influence de la température sur le volume de la mousse ordre ACAL



La mesure du pouvoir mouillant a été effectuée pour deux échantillons correspondant aux essais N° 5 et 14 pour lesquels les meilleurs rendements en matière active ont été enregistrés. La méthode employée pour cette mesure est inspirée de la norme DIN 52901. A partir d'une solution mère de 50g/l en chacun des échantillons, nous avons préparé des solutions de différentes concentrations. Pour chacune d'elle, nous avons mesuré le temps au bout duquel un disque de tissu de 10 cm² chute au fond du cristalliseur. Le pouvoir mouillant s'obtient en extrapolant la valeur de la concentration pour un temps de 25 secondes. Il est à noter que la norme préconise un tissu en coton normalisé que nous n'avons pas pu nous procurer, ce qui nous a amené à choisir la valeur extrapolée pour un temps arbitraire de 25 secondes au lieu des 100 secondes préconisées par la norme. Les valeurs des concentrations (pouvoir mouillant) obtenues graphiquement pour les deux échantillons sont respectivement égales à 0,03 g/l pour l'échantillon provenant de l'essai N°5 et 0,10 g/l pour celui provenant de l'essai N°14.

La mesure de la tension superficielle a également été faite pour des solutions des deux échantillons précédents. Ces mesures nous ont permis de déterminer graphiquement la concentration micellaire critique (CMC). La valeur de celle-ci, identique pour les deux échantillons est de 0,5 g/l.

La teneur en sulfate minéral a également été déterminée afin de nous faire une idée sur l'efficacité de la séparation des phases organique et minérale (extraction à l'alcool isopropylique). Celle-ci était généralement comprise entre 2 et 2,5 % .

III. CONCLUSION.

Ce travail nous a permis d'aborder quelques aspects importants liés à la production d'un tensio-actif:

- L'analyse de la matière première qui peut être, comme c'est le cas ici, un mélange plus ou moins complexe de substances homologues;

- la synthèse proprement dite, à l'échelle laboratoire;

- l'analyse et la caractérisation des produits de la réaction. Nous nous sommes surtout intéressés dans le cadre de cette étude à évaluer l'influence des conditions opératoires sur le rendement en matière active et quelques unes de ses propriétés physico-chimiques.

Il est à noter que les rendements en matière active enregistrés sont particulièrement bas du fait de la faible réactivité de l'agent sulfonant utilisé. Pour améliorer ce rendement, il est conseillé d'utiliser le trioxyde de soufre. A l'échelle industrielle, cette synthèse est surtout réalisée dans des réacteurs à film qui permettent d'opérer avec des temps de séjours relativement courts tout en assurant un bon transfert thermique.

La pollution Particulaire à Rais-Hamidou, Alger
- Ampleur et Dispersion

*x R. KERBACHI, M. BOUGHEDAOU⁺

x Département Génie de l'Environnement,
Ecole Nationale Polytechnique, El Harrach, Alger
+ Institut de Chimie Industrielle, Université de Blida

Key Words: Air pollution, dustfall, cement factory, emission, immission, meteorological parameters, Algiers.

الخلاصة:

اهتمت هذه الدراسة باثراء معرفة مستوى تلوث الهواء الناتج من تسرب الجسيمات العلية من مصنع الاسمنت المتواجد في منطقة رابيس حميدو في الجزائر العاصمة، اين عدد قليل من الدراسات اهتمت بهذا النوع من التلوث. بينت النتائج المحصل عليها ان اهمية مستوى التلوث بالجسيمات المتساقطة في هذه المنطقة.
تطرق في هذه الدراسة ايضا الى تأثير الاحوال الجوية على انتشار الغبار حول مصنع الاسمنت في كل المنطقة.

Abstract:

In Algiers, where very few measures of atmospheric pollution were done, this study represents a contribution to the air pollution data by the dustfall in the region of Rais Hamidou. The results obtained show the high level of pollution by dustfall issued from the cement factory reached in this area. The meteorological conditions influence on the dispersion was also examined.

Résumé:

A Alger, où très peu de mesures de la pollution atmosphérique ont été effectuées, cette étude est une contribution à la connaissance de l'état de la pollution de l'air par les retombées particulaires dans la région de Rais-Hamidou. Les résultats trouvés montrent l'importance des niveaux de pollution particulaire issue de la cimenterie atteinte dans cette région. L'influence des conditions météorologiques sur la dispersion a été aussi examinée.

* pour toute correspondance

I - Introduction

Par le développement des technologies de retention et de recyclage des particules issues des installations industrielles, on est arrivé dans les pays développés à réduire au maximum les émissions de pollution particulaire. C'est particulièrement auprès des cimenteries qu'on a pu aboutir à une réduction quasi totale des émissions de poussières grâce à l'installation de dépoussiéreurs performants. En matière de dépollution, notre pays accuse un retard important et c'est ainsi qu'on constate, souvent pour des raisons socio-économiques, que des cimenteries algériennes prospèrent aux dépens de l'environnement et des populations avoisinantes condamnées à subir les effets nuisibles de leurs émissions polluantes non contrôlées, voire même ignorées.

L'exemple typique de l'impact d'une telle pollution est donnée par la vieille cimenterie de Rais Hamidou située en plein centre urbain à 10 kilomètres à l'Ouest d'Alger. Depuis 1924, date de son inauguration, la cimenterie émet d'importantes quantités de poussières dont une grande partie sédimentent sur la ville. Au delà des multiples contraintes esthétiques causées par le dépôt de ciment, les habitants de la région, surtout les enfants, les personnes âgées et les malades qui inhalent à longueur de journée des particules plus ou moins fines, sont alors confrontés à divers problèmes d'asthme et d'autres affections chroniques.

Devant une telle situation et en l'absence totale de données chiffrées relatives aux niveaux d'immission, il s'avère nécessaire de procéder à une évaluation globale de cette pollution. Une des méthodes utilisées pour étudier les immissions particulières est celle des jauges de précipitations, méthode classique qui s'est révélée très efficace pour cerner une telle pollution [1, 2, 3]. C'est sur la base de cette technique que nous avons effectué une évaluation quantitative et qualitative des dépôts et situer leur ampleur par rapport aux normes internationales. L'autre objectif est de suivre l'évolution spacio-temporelle des

retombées et d'étudier la dispersion des polluants en fonction des facteurs météorologiques.

II - Méthodologie

II.1 - Sites de prélèvements

Afin d'évaluer l'ampleur de la pollution, l'effet de la dispersion et de délimiter la zone habitée la plus affectée, nous avons installé un réseau de prélèvement composé de sept (7) postes de mesure. Ces postes sont implantés à l'Est, à l'ouest, au nord-ouest et au Sud-Ouest de la cimenterie et à différentes distances de celle-ci (figure 1).

II.2 - Mode de prélèvement

Les retombées ou particules sédimentables sont recueillies en général dans les jauges permettant de collecter aussi bien les retombées sèches que celles lessivées par les pluies. Les jauges en acier inoxydables utilisées pour cette étude ont été construites selon les critères de la norme AFNOR NF X43006 [4]. La surface receptrice s'élève à $S = 314 \text{ cm}^2$. Les collecteurs remplis d'eau distillée sont alors exposés à l'air libre sur le toit des édifices choisis pour une durée de quinze (15) jours. Les eaux de pluie ainsi que les poussières sédimentées sont alors transvasées dans un récipient propre et sec puis transportés au laboratoire pour analyse.

II.3 - Méthodes d'Analyse

L'analyse de la composition chimique en éléments majeurs et à l'état de traces dans les poussières est effectuée par les méthodes physico-chimiques suivantes:

- Métaux alcalins et alcalino-terreux: spectrophotométrie de flamme
- Métaux lourds: * Spectrophotométrie d'Absorption Atomique
* Activation aux Neutrons

L'activation aux neutrons est une analyse élémentaire récente basée sur la spectrométrie et le comptage de la radioactivité induite dans l'échantillon par irradiation aux neutrons thermiques d'un réacteur nucléaire. Ses avantages résident dans ses faibles limites de détection et l'analyse directe de l'échantillon sans traitement préalable [5]. On résume en

Figure 1: Localisation des sites de prélèvements dans la région de Rais Hamidou, Alger

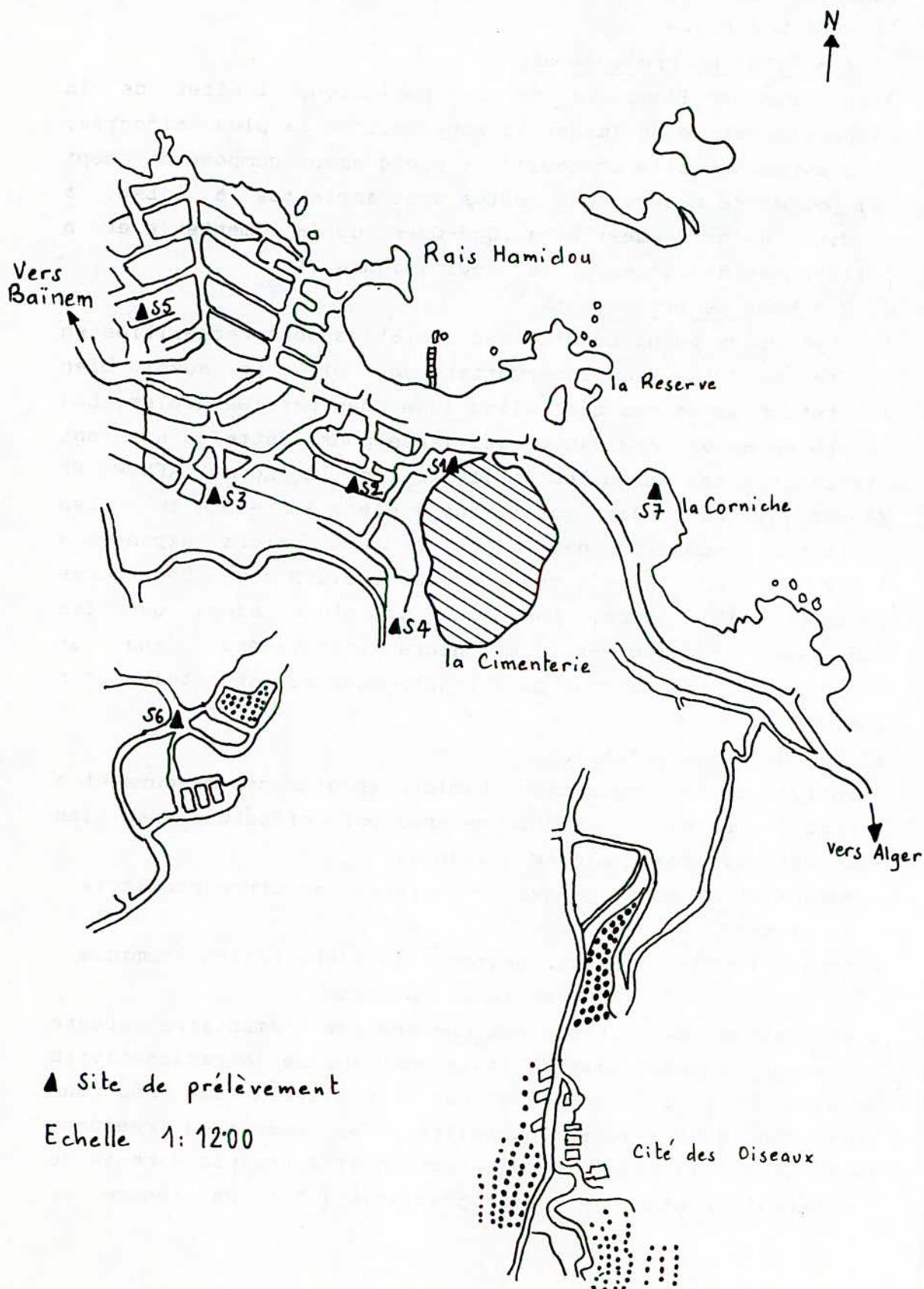


figure 2 la procédure de traitement et d'analyse des retombées particulières.

III - Résultats et Discussion

III.1 - Niveaux de Pollution par les retombées particulières

L'étude de l'ampleur et de l'évolution spacio-temporelle des particules sédimentables au niveau de l'agglomération de Rais Hamidou a porté sur la collecte et l'analyse de 54 échantillons. A cet effet deux campagnes de mesure ont été organisées; une première campagne de cinq quinzaines relative à la période Avril - Juin 1992 et une deuxième campagne de six quinzaines portant sur la période Mars - Mai 1993. La figure 3 résume les résultats de l'analyse gravimétrique exprimés en g/m^2 /quinzaine des dépôts recueillis au niveau des différents postes de mesure. Les retombées moyennes enregistrées au niveau de chaque site sont présentées en figure 4. Les résultats montrent que malgré des variations temporelles notables dues certainement à l'influence des facteurs météorologiques, il existe une certaine homogénéité dans les niveaux d'immission mesurés aux différents sites. On relève ainsi une nette tendance vers la diminution en s'éloignant de la source émettrice. On remarque, d'autre part, que dans un même site, les fluctuations temporelles sont en général plus faibles que les variations spatiales résultant de l'éloignement de la source. Le phénomène de dilution et de dispersion est ainsi clairement mis en évidence. Globalement on observe que toute la zone de Rais Hamidou fait l'objet d'une intense pollution particulière. Avec des dépôts moyens supérieurs à $30 g/m^2/q$, les sites S1, S4, et S7 sont les plus affectés. Même aux postes les plus éloignés de la cimenterie (sites S5 et S6), la pollution par les retombées reste, malgré une atténuation de l'ordre de 50 %, nettement élevée par rapport aux valeurs limites exigées dans plusieurs pays. A titre de comparaison, nous situons dans le tableau I les niveaux moyens des dépôts de Rais Hamidou par rapport aux normes en vigueur de quelques pays. Si on considère comme référence le dépôt limite de $5.25 g / m^2 / q$ correspondant à la norme allemande, qui est la

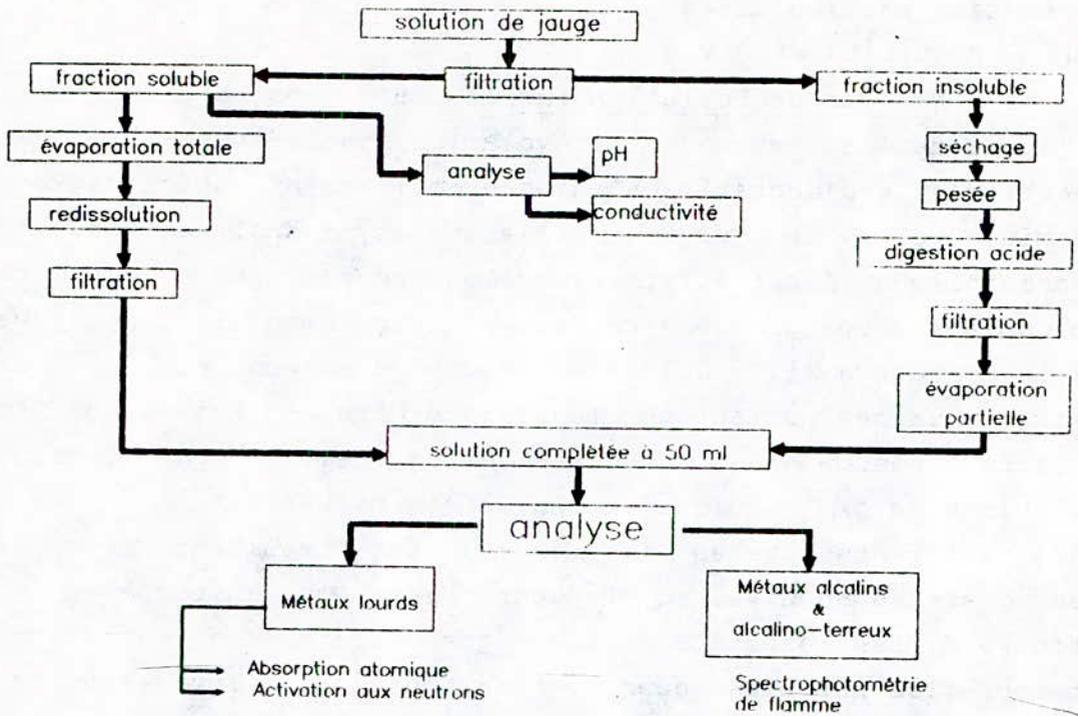


Figure 2: Organigramme récapitulatif de la procédure de traitement et d'analyse des retombées particulaires

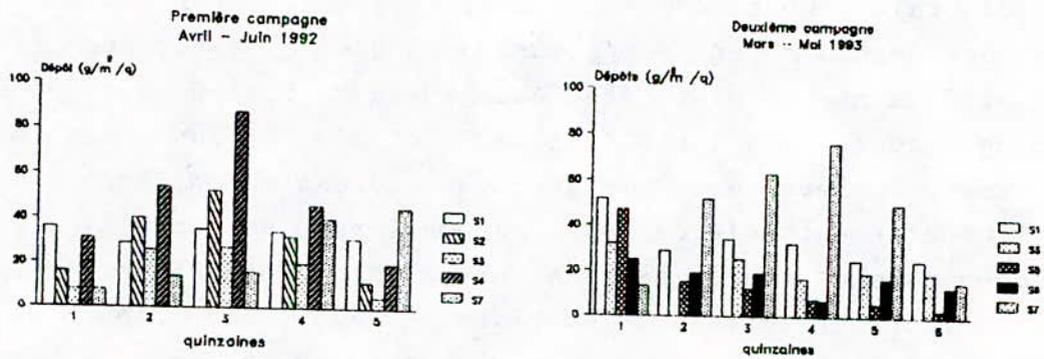


Figure 3: Niveaux des retombées enregistrées en chaque poste

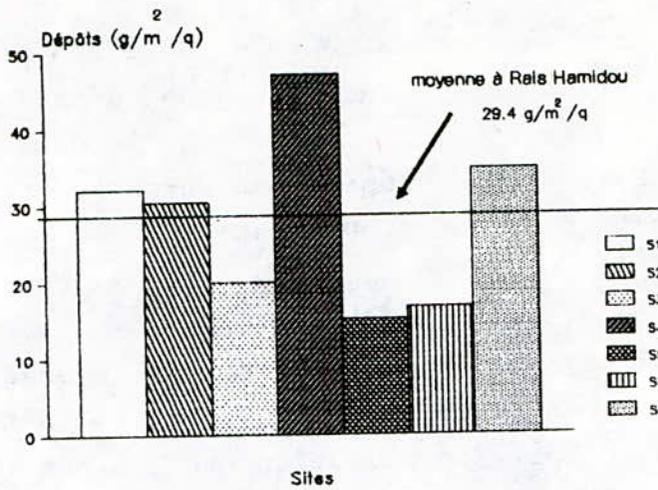


Figure 4: Moyennes des retombées par site

Tableau I: Comparaison des Dépôts de Rais Hamidou avec certaines normes européennes

Pays	D.L.T.(g/m ² /mois)	Références
Allemagne	10.5	6
Suisse	6.0	7
Canada (Québec)	7.5	8
Espagne	9.0	9
Rais Hamidou	15 - 45 g/m ² /q	

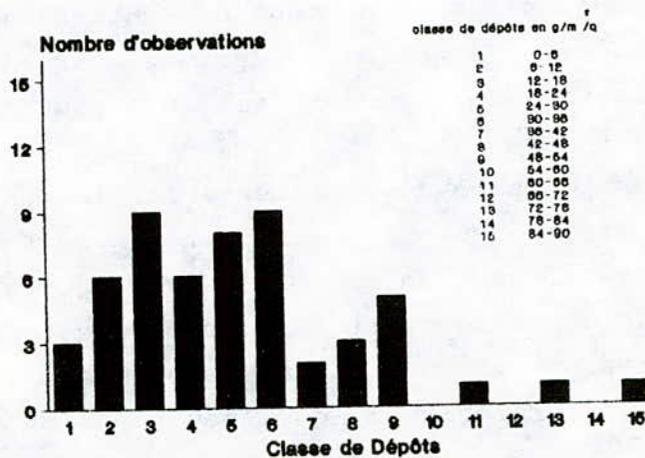


Figure 5a: Fréquence de dépassement des niveaux de pollution par les retombées

moins sévère dans la communauté européenne, on peut montrer à partir de l'étude des fréquences de dépassement, comme illustré en figure 5, qu'environ 95 % des observations effectuées à Rais Hamidou sont supérieures à cette référence, 66 % sont trois fois plus élevées et que le percentile 95 (P95) correspond à un dépôt supérieur à dix fois la norme. Aux quartiers de la ville fortement peuplés (sites S5, S6 et S3), ce seuil admissible est constamment dépassé atteignant par moment des pointes de $47 \text{ g/m}^2/\text{q}$. D'autre part et selon un classement des niveaux de pollution établis par l'ASTM [10] et représenté en tableau II, la pollution à Rais Hamidou oscille selon le site considéré entre une "forte" et le plus souvent une "très forte" pollution. Si on se réfère par ailleurs au dépôt de fond tel qu'il a été mesuré en milieu naturel non pollué en zone rurale de la mitidja et à Chréa qui s'élève en moyenne à $5 \text{ g/m}^2/\text{mois}$ [11], on comprend aisément le rôle que joue la cimenterie dans l'aérocontamination de toute la ville. Pour montrer l'ampleur de la pollution dans cette région, il est intéressant de comparer les dépôts mesurés par rapport à ceux enregistrés dans certaines métropoles étrangères. Une telle comparaison, présentée sur le tableau III, montre que c'est surtout au niveau des pays en développement que la pollution particulaire est la plus importante. En Europe occidentale, par contre où les systèmes de dépoussiérage sont très performants, les niveaux de pollution restent modérés. La minéralisation, à 550°C pendant deux heures, des dépôts recueillis révèle en outre que les poussières sédimentées sont surtout de nature minérale. En effet, la fraction organique exprimée par les matières volatiles présentées en figure 6, est inférieure au dixième du dépôt total. En ce site côtier vient s'ajouter à cette pollution minérale issue de la cimenterie, la pollution due aux embruns marins qui se manifestent surtout par une augmentation de la fraction soluble du dépôt total.

III.2 - Influence des facteurs météorologiques sur les niveaux d'immission et sur la dispersion des particules

Les facteurs météorologiques qui peuvent influencer sur la

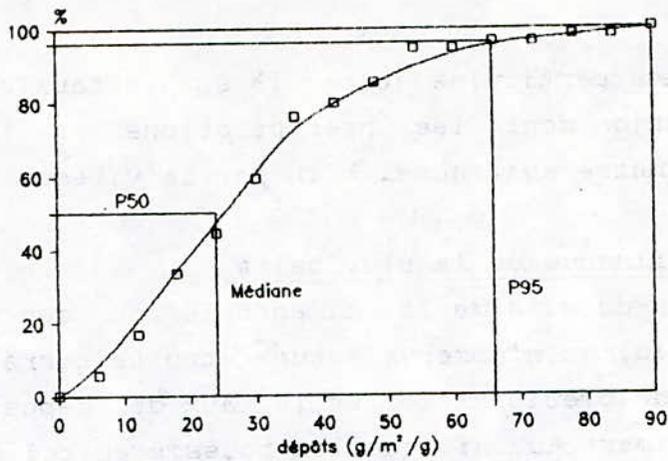


Figure 5b: Courbe de fréquence cumulée des dépôts enregistrés

Tableau II: Classification des niveaux de pollution par les retombées particulaires d'après l'ASTM

<u>Niveau de Pollution</u>	<u>Dépôts(g/m²/mois)</u>	<u>Sites à Rais Hamidou</u>
Légère	0 - 7	aucun
Moyenne	7 - 14	aucun
Forte	14 - 35	S5 ,S6
Très forte	> 35	S1,S2,S3,S4,S7

Tableau III: Niveaux des retombées dans quelques pays étrangers

<u>Ville</u>	<u>Nature du site</u>	<u>Retombées(g/m²/mois)</u>
Zurich	urbain	2.74 [12]
Lugano	urbain	3.54 [12]
Ontario	urbain	4.2 [13]
Paris	urbain	0.8 [14]
	industriel	8.6 [14]
RDA	urbain	15-20 [15]
	industriel	20-30 [15]
Bangkok	urbain	45.5 [11]
Le Caire	urbain	30.3 [16]
Mitidja et Chréa	rural	2-6 [11]
Rais Hamidou	industriel	30 g/m ² /q

dispersion des particules et par là sur le taux et les lieux de sédimentation sont les précipitations et le vent. Ce dernier paramètre agit aussi bien par sa vitesse que par sa direction.

III.2.1 - Influence de la pluviosité

A l'exception du site de la cimenterie ou des sites très proches d'elle, on n'observe aucune étroite corrélation entre les volumes de précipitation et le taux de déposition. Ceci est dû d'une part au fait que les poussières collectées sont des particules relativement grosses (diamètre aérodynamique supérieur à 10 μm) qui par gravité sédimentent rapidement. Leurs temps de séjour dans l'atmosphère étant courts, ils échappent le plus souvent au phénomène de lessivage. D'autre part, les faibles pluies enregistrées durant les périodes étudiées sont très dispersées dans le temps de sorte que même cumulées sur une quinzaine, leur effet n'est pas suffisamment significatif.

Aux alentours immédiat de la source émettrice, là où la dispersion dans l'espace n'est pas encore effective, on observe par contre une importante influence des précipitations. Cette influence est illustrée en figure 7 aux sites S1 et S7 où on observe une bonne corrélation. La moyenne des dépôts enregistrée durant la deuxième campagne varie dans le même sens que la pluviosité. Ce phénomène de lessivage par les pluies est observé aussi durant la première campagne de mesure. C'est le cas de la première quinzaine avec 75 mm de précipitation, où parmi tous les postes surveillés c'est le site S1 de la cimenterie qui présente le dépôt le plus élevé. En période plus sèche, c'est l'entourage qui est le plus contaminé et ce en fonction de la vitesse et l'orientation des vents.

III.2.2 - Influence des vents

L'influence des vents ne peut être établie d'une manière évidente que si ses deux composantes, direction et vitesse, présentent sur toute la durée d'échantillonnage une direction moyenne privilégiée ou une classe de vitesse dominante. Il en résulte que des corrélations ne peuvent être obtenues que

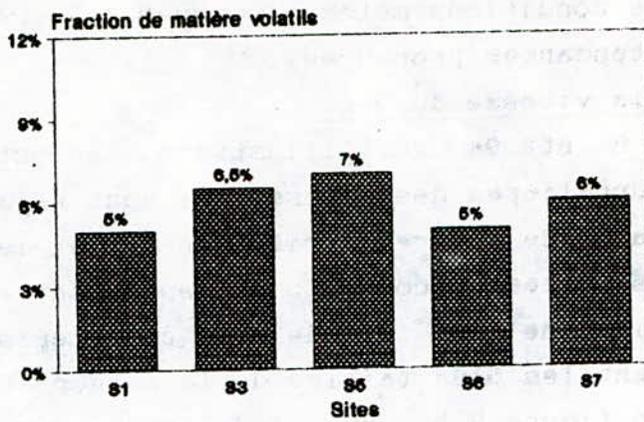


Figure 6: Teneurs en matières volatiles dans les retombées totales

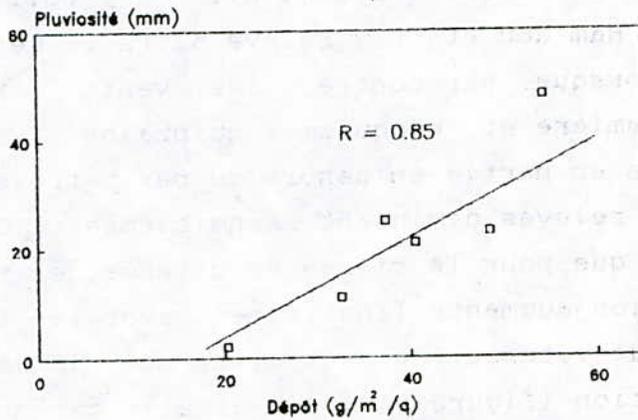


Figure 7: Corrélation entre pluviosité et dépôts de particules

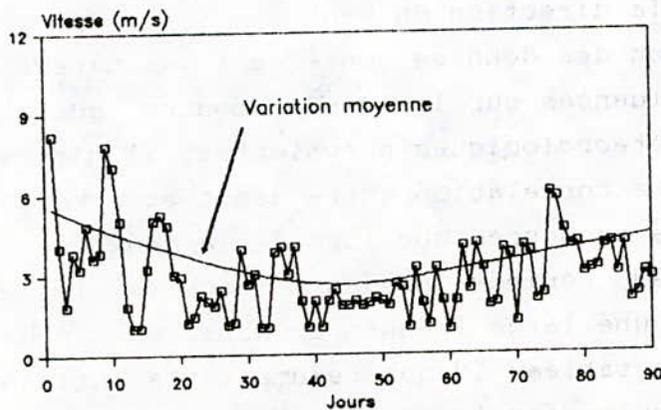


Figure 8: Variation journalière du vent entre le 01 avril et le 30 juin 1992

pour certaines conditions météorologiques qui présentent dans le temps des tendances prononcées.

a - Effet de la vitesse du vent

Les figures 8 et 9a qui illustrent respectivement les variations journalières des vitesses de vent relatives à la première campagne de mesure, Avril-Juin 92, et les fréquences de classe de vitesse correspondantes, montrent que la troisième quinzaine de l'étude se caractérise par des vitesses de vent les plus faibles de la saison. Parallèlement on observe, en figure 9 b, que les dépôts moyens varient linéairement avec les vents faibles.

Le cas extrême est obtenu lors de la troisième quinzaine où un temps très calme (65 % des vents avec $v < 2$ m/s) favorise le plus souvent l'accumulation des polluants sur la ville de Rais Hamidou et on y relève alors le dépôt moyen le plus élevé. Lorsque, par contre, les vents forts dominant (cas de la première et cinquième quinzaine les particules sont emportées en partie en dehors du périmètre étudié et les dépôts moyens relevés diminuent sensiblement. On constate, par ailleurs, que pour la classe de vitesse de vent faible, la sédimentation augmente linéairement avec la fréquence de cette classe de vitesse. On peut alors prévoir à partir de cette corrélation (figure 9c) que dans le cas météorologique le plus favorable à la dispersion où les vents faibles sont inexistant, le dépôt moyen atteint un minimum de $10.8 \text{ g/m}^2/\text{q}$. Ce minimum reste toutefois plus élevé que les normes en vigueur dans les pays développés

b Effet de la direction du vent

L'exploitation des données concernant les directions du vent et leurs influences sur les dépôts montre qu'en raison des conditions météorologiques prévalentes, il n'a été possible de trouver une corrélation entre dépôt et direction du vent d'une manière prononcée que lors de la deuxième campagne de mesure en 1993, période pendant laquelle le vent souffle souvent avec une large fréquence dans une seule direction dominante. Le tableau IV qui résume cette influence, présente pour chaque quinzaine les fréquences de classe de vent et met

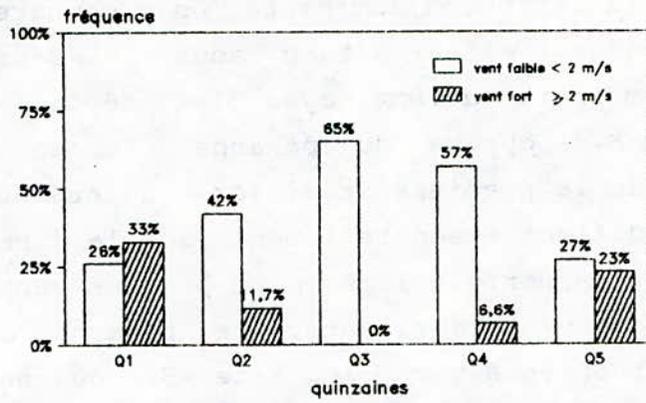


Figure 9a: Evolution de la fréquence des classes du vent durant la période de mesure

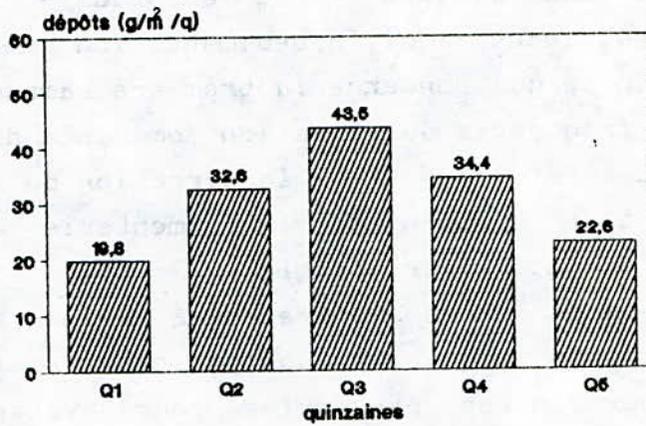


Figure 9b: Dépôts moyens pour chaque site à Rais Hamidou

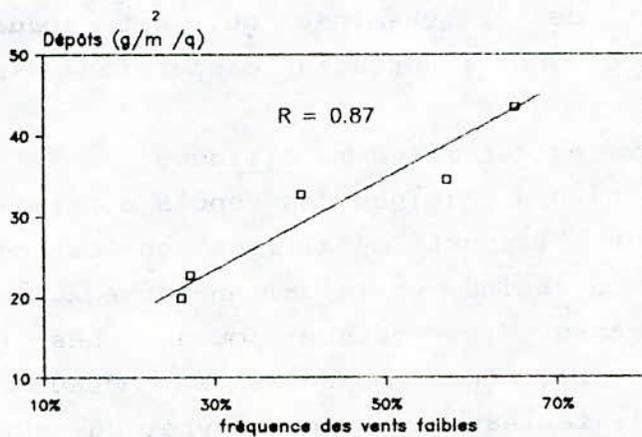


Figure 9c: Corrélation entre dépôts moyens et fréquence des vents faibles

en évidence la direction dominante. On y compare en outre les dépôts relevés aux sites situés sous le panache dans la direction dominante du vent avec les dépôts observés aux sites situés à l'opposé du panache. Il en résulte qu'à l'exception de la première et sixième quinzaine, les vents dominants soufflent essentiellement dans la direction Nord - Ouest, accentués parfois légèrement par les vents du Sud - Ouest. Sous ces vents dominants, le panache de la source émettrice est orienté vers le site S7 où on mesure les retombées les plus importantes. Dans le sens opposé, les postes S3 et S6 qui ne se trouvent pas sous le panache sont moins affectés et accusent des dépôts relativement faibles. Lors de la première et sixième quinzaine, ce sont au contraire les vents du Nord - Est et Sud - Est qui l'emportent réduisant ainsi la sédimentation des particules au site S7. En ce qui concerne la première campagne de mesure de 1992, les fréquences de direction dominante du vent sont moins accentuées et l'impact de la direction du vent sur les dépôts de part et d'autre de la cimenterie est dans la majorité des cas moins perceptible.

En résumé, cette étude montre qu'à Rais Hamidou les conditions météorologiques ne sont pas toujours favorables à la bonne dispersion des particules pour éviter les zones habitées. L'accumulation des polluants est certainement accentuée par la topographie du site d'implantation de la cimenterie qui est encaissée entre deux collines et par la faible hauteur de la cheminée qui est inadaptée à une dilution et à une importante dispersion des poussières émises.

III.3. Niveaux des retombées métalliques

L'étude de la nature chimique des dépôts a permis d'accéder à l'évaluation de l'apport métallique en certains éléments majeurs; les alcalins et alcalino-terreux et éléments présents en traces; les métaux lourds. Les résultats de l'analyse des retombées moyennes en métaux lourds sont résumés dans le tableau V. L'écart-type dû aux variations spatio-temporelles étant inférieure à 30 %, ces moyennes

Tableau IV: Influence de la Direction du Vent sur les Retombées Particulaires

Direction	Fréquences des classes des vents dominants Rose des vents	Dépôts aux sites			
		épargnés par le panache		situés sous le panache	
		Sites	g/m ² /q	Sites	g/m ² /q
2°	Nord Ouest 53.3 % Nord Est 40 %	S6	19.0	S7	52
3°	Nord Ouest 73 % Nord Est 20 %	S3 S6	25.5 19.0	S7	63
4°	Nord Ouest 53 % Sud Ouest 19 % Nord Est 20 %	S3 S6	17 7	S7	76
5°	Nord Ouest 40 % Sud Ouest 26 % Nord Est 33 %	S3 S6	19.5 17	S7	49.5
1°	Nord Ouest 33 % Sud Est 20 % Nord Est 33 %	S7	19.5	S3 S6	32 25
6°	Nord Ouest 43 % Sud Est 11 % Nord Est 37 %	S7	15.5	S3 S6	19 17

peuvent être considérées comme étant représentatives pour la couverture de toute la zone de Rais Hamidou. L'étude montre ainsi que les métaux lourds, Fer, Strontium, et Manganèse sont de loin les métaux les plus abondants. S'il est établi que l'origine du Fe et Mn est le ciment, celle du Sr reste par contre incertaine. Il est possible qu'il soit d'origine naturelle due à l'érosion de la croûte terrestre.

Les dépôts en métaux lourds très toxiques tels que As, Co, Ni et Cu restent très faibles et n'atteignent pas des niveaux inquiétants. Avec un dépôt moyen de $2.1 \text{ mg/m}^2/\text{q}$, le plomb s'élève à des teneurs comprises entre la norme suisse et allemande fixées respectivement à 1.5 et $3.75 \text{ mg/m}^2/\text{q}$ [12, 17]. L'analyse du Calcium et des métaux alcalins Na, Li, et K présentée en tableau VI montre l'importance du dépôt en Ca. Cet élément qui est présent en grande proportion dans la matière première du ciment (calcaire, gypse, argile, etc...). Il se trouve en abondance dans les émissions, sous forme insoluble et soluble, il représente environ 30% en poids du dépôt total. Parmi les métaux alcalins le Na se retrouve à des teneurs appréciables. En cette zone côtière, il provient aussi bien de la cimenterie que des aérosols marins. A travers l'étude de la fraction soluble de ces éléments, on montre qu'environ 20 % du Ca se retrouve sous forme soluble et donc dans un état plus agressif vis à vis du milieu et qu'à l'inverse du Na et Li, le potassium K présente une importante fraction insoluble. Ce potassium insoluble provenant des inclusions dans les alumino-silicates des argiles est à attribuer aux émissions de la cimenterie.

Globalement et comme l'illustre la comparaison établie en tableau VII avec d'autres sites pris dans la littérature, la ville de Rais Hamidou se distingue par une pollution très élevée en métaux alcalins et alcalino-terreux et en certains métaux lourds comme le Fe, Mn, et Zn. Malgré l'ampleur et la diversité de cette pollution métallique, la cimenterie de Rais Hamidou n'est pas à l'origine d'une pollution excessive par les métaux lourds toxiques.

Tableau V: Retombées métalliques à Rais Hamidou

Éléments	Dépôts (mg/m ² /q)	Teneurs(µg/g)
Fe	577.8	21320
Sr	62.7	1867
Mn	22.6	940
Zn	12.8	376
Ba	11.4	338
Ni	2.7	88.5
Cu	2.6	85.2
Pb	2.1	81
Cr	1.3	40
Co	0.18	5
As	0.18	5

Tableau VI: Dépôts de Calcium et de métaux alcalin

Éléments	Dépôts -		Teneur/Dépôt		Fraction soluble/Total %
	soluble	insoluble	soluble	insoluble	
	g/m ² /q		mg/g		
Ca	3.14	10.69	234	350	21
Na	3.10	0.063	231	1.89	98
Li	0.39	0.030	29.1	0.098	93
K	0.36	0.156	26.9	4.64	70

Tableau VII: Comparaison des retombées métalliques de Rais Hamidou avec d'autres villes (mg/m²/mois)

Éléments	Rais * Hamidou	Gibraltar Espagne [9]	Séville	La Meuse Belgique [18]	Wraymires U.K.[19]
Ca	10690	457.8	441	----	130
Sr	62.7	----	-----	-----	-----
Ba	11.4	----	-----	-----	-----
Na	3100	481.5	150	45	275
K	360	58.2	75	27	-----
Fe	577.8	162	207	30	23.5
Mn	22.6	2.97	1.5	-----	0.96
Zn	12.8	28.26	10.8	-----	-----
Ni	2.7	-----	0.99	-----	0.7
Cu	2.6	9.3	-----	0.6	2.7
Pb	2.1	3.5	7.8	0.7	4.6
Cr	1.3	3.3	0.9	-----	-----
Co	0.18	-----	-----	45	30
As	0.18	-----	-----	-----	-----

* mg/m²/q

IV - Conclusion

L'étude montre que la pollution particulaire étudiée en divers sites de la ville de Rais Hamidou a atteint des niveaux critiques qui dépassent largement les normes préconisées dans certains pays. Toute l'agglomération reste fortement affectée par cette forme de pollution atmosphérique. Aux quartiers résidentiels le seuil admissible est constamment dépassé, atteignant par moment des dépôts maxima de $47 \text{ g/m}^2/\text{q}$, soit environ 9 fois la norme européenne. La comparaison avec le taux de pollution de fond tel que mesuré dans la Mitidja et à Chréa qui s'élève à peine au dixième des immissions engendrées par la cimenterie, révèle le caractère purement anthropogénique des poussières de Rais Hamidou. Provenant en majeure partie de la cimenterie et à un degré très faible des aérosols marins, cette pollution présente un caractère minéral très prononcée.

La distribution des dépôts dans le temps et dans l'espace montre souvent une étroite relation avec les facteurs météorologiques. c'est ainsi qu'on observe que les précipitations accentuent, par le phénomène de lessivage, les dépôts aux environs immédiats de la cimenterie. L'examen de l'influence du vent sur la dispersion des polluants montre que les vitesses et directions des vents observés à Alger sont souvent défavorables à l'éloignement des particules en dehors de la ville. On prévoit ainsi que même par vent très fort, le taux de déposition reste élevé à Rais Hamidou.

L'étude de la composition chimique des dépôts montre qu'ils se distinguent par de très fortes teneurs en éléments alcalins et alcalino-terreux; le Calcium représente à lui seul environ 30 % du dépôt total. L'apport en métaux lourds Fer, Manganèse et Zinc atteint lui aussi des taux excessifs. Les teneurs en métaux lourds toxiques tels que le Plomb, Chrome, Cobalt, et l'Arsenic présentent des niveaux modérés. Cependant, il peuvent par accumulation et infiltration dans le milieu recepateur entrainer sur de longues périodes des contaminations non négligeables. Les effets d'une telle pollution sont très diverses. Elle forme partout des croûtes

de ciment adhérentes que la pluie ne réussit pas à laver. De ces particules alcalines, l'hydratation libère les hydroxydes de Calcium et de Sodium qui attaquent la cuticule des feuilles et détruit les cellules végétales.

Par ailleurs, la partie fine des poussières pénètrent par les voies aériennes supérieures dans l'arbre trachéobronchique où elle provoque différentes allergies et formes d'asthme. Aussi et au vu de cette importante menace qui pèse sur l'environnement, il est indispensable que la cimenterie de Rais Hamidou se dote d'un système de dépoussiérage performant. Les techniques nécessaires à cet effet sont connues et largement utilisées de par le monde où les cimenteries ne sont plus incriminées dans la pollution de l'air.

Références

- 1 - W.H. Schroeder, M. Dobson, D.M. Kane, N.D. Johnson, Toxic trace elements associated with airborne particulate matter: A review, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 37,11, 1987
- 2 - B. Gilbert, M. Baril, Rapport final de l'étude bibliographique sur les dépôts secs, Direction de l'assainissement de l'air, Ministère de l'Environnement du Québec, 1989
- 3 - G.A. Sehmel, Particle and gas dry deposition: A review, *Atmospheric Environment*, 14, 1980, pp 983 - 1011
- 4 - AFNOR, Corrosion et protection des métaux, vol.1, Ed. AFNOR, Paris, 1988
- 5 - C. Ronneau, P. Smets, Neutron activation analysis to trace deposition from a non ferrous metallurgical plant, *The Science of the Total Environment*, 70, 1988, pp 389 - 399
- 6 - Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft, Minister für Arbeit, Gesundheit und soziales, Bonn, 1972
- 7 - Eidg. Departement des Innenministeriums - luftreinhalteverordnung (L.R.V.), Bern, 1986
- 8 - Bisson M., Introduction à la Pollution Atmosphérique, Ministère de l'Environnement, Québec, 1986

- 9 - Usero J., I. Gracia, Trace and major elements in atmospheric deposition in the Campo de Gibraltar region, Atmospheric Environment, 20, 8, 1986, pp 1639 - 1664
- 10 - A.S.T.M., Book ASTM Standards, American Society for Testing Materials, 1962, pp 67
- 11 - Boughedaoui M., Contribution à l'étude de la pollution gazeuse et particulaire dans le grand Alger, Thèse de Magister, E.N.P., Alger, 1993
- 12 - O.F.E.F.P., Luftbelastung 1985, Les cahiers de l'Environnement, 64, 1986, Berne
- 13 - Environnement Canada, Extrait Annuel de 1986, Rapport SPE 7/AP/19, 1988
- 14 - Laboratoire d'Hygiène de la Ville de Paris, Rapport d'activité de 1987, Paris, 1988
- 15 - Marquardt D., P. Lüderitz, Leppin S., Immission von Schwermetallen mit dem Staubbiederschlag in der D.D.R., Staub - Reinhaltung der Luft, 50, 1990, pp 325 - 329
- 16 - Abdel Salam M.S., M.A. Sowelim, Dustfall in Cairo, Egypt, Atmospheric Environment, 1, 1967, pp 211 - 220
- 17 - LuftT.A., Bundesimmissionsschutzgesetz von , Düsseldorf, 27.02.1986
- 18 - C. Ronneau, J. Cara, Dépôts d'éléments polluants au long d'un sillon industriel: La Meuse belge, Pollution atmosphérique, 112, pp 275 - 279
- 19 - D.H. Pearson, P.A. Cawse, L. Salmon, R.S. Cambray, trace elements in the atmospheric Environment, Nature, 241, 1973, pp 252 - 256

Ouvrages consultés:

- 1- K. WINNACKER et L. KUCKLER, *Traité de Chimie Appliquée*, éd. Eyrolles, (1968).
- 2- VICTOR GRIGNARD, *Traité de Chimie Organique*, 4ème édition, Masson, (1958).
- 3- A.M. SCHWARTZ et J.M. PERRY, *Chimie et Technologie des Agents Tensio-actifs*, Dunod, (1955).
- 4- A. DAVIDSON et B.M. MILWIDSKY, *Synthetic Detergents*, Leonard Hill, (1972).
- 5- MARSHALL SITTIG, *Detergent Manufacture Including Zeolithe Builders And Other New Materials*, Noyes Data Corporation, (1979).

Quelques colloques prévus pour l'année 1994

15 - 16 mars -

Les troisièmes entretiens de la Technologie - Paris (France)
Tailhades, Europa Organisation/E.A.E.A.,
40 boulevard des Récollets, B.P. 4406, 31405 Toulouse Cedex

21 - 23 mars -

Eurogas 94 - Trondheim (Norvège)
Eurogas 94, Norwegian Petroleum Society, P.O. Box 6050
7003 Trondheim, Norvège.

20 - 24 avril

International workshop on super conductivity and particle
detection. Toledo (Espagne)
Ms. M. Fatas, Instituto de Fisica Nuclear Atlas Energias
Universidad de Zaragoza, 50009 Zaragoza, Espagne.

10 - 11 mai

Conference on modelling Simulation of electrical systems -
CMSES 94.
Mr. Merdj Eddib, B.P. 26, ENSET de Skikda Algeria

28 - 30 mai

Les traitements de surface et revêtements par projection à
chaud. Séminaire International SITSRPC'94.
Mr. MESRATI - Ecole Nationale Polytechnique Alger - Algérie

30 mai - 03 juin

14th International Conference. Avignon (France)
Artificial intelligence, K.B.S., Expert Systems, natural
langage.
J.C. Rault, EC2, 269 - 287 rue de la Garenne,
92024 Nanterre Cedex

12 - 17 juin

9eme Congrès Méditerranéen de Chimiothérapie - Milan (Italie)
Organizing Secretariat, OIC Incentive, Viale Majno, 21,
20122 Milano, Italie

20 - 23 juin

19eme Congrès mondial du gaz - Milan (Italie)
Comité National d'Organisation du 19eme Congrès mondial du gaz
S/C SNAM S.p.A. Piazza S. Barbara, 7 I N S O 3, 20097
San Donato Milanese (M.I.) Italie

28 juin - 29 juillet -

Les houches (France)
Physique quantitative mésoscopique

2 Août - 9 septembre -

Les houches (France)
Géométries fluctuantes en mécanique statistique et en théorie
des champs.
Ecole d'été de Physique théorique, 74310 Les houches

24 - 26 septembre

International Conference on Signals and Systems - ICSS'94
Mr. A. Ouahabi - Institut d'Electronique U.S.T.H.B. B.P.32
Bab-Ezzouar 16111 Alger Algeria

11 - 13 octobre

3eme Colloque International sur l'intelligence dans les
réseaux - Bordeaux (France)
Secrétariat du Colloque, ADERA ICIN 94, B.P. 196, 33608
Pessac Cedex

5 - 6 novembre

2eme Colloque sur l'électrotechnique et l'automatique.
Ex - ITEEM , l'INSFP - Beaulieu - El-Harrach - Alger

17 - 19 octobre

3rd International Symposium on supercritical fluids -
Strasbourg (France).
Congrès "Fluides supercritiques", E.N.S.I.C.
Melle Brionne, B.P. 451, 1 rue Grand-Ville 54001 Nancy Cedex

14 - 18 novembre

Fifth International Conference : envirosft 94 - Development
and application of computer techniques to environmental
studies. San-Francisco (Etats-Unis).
Wessex Institute of Technology, Ashurst Lodge, Ashurst, Sou
thampton, SO4 2AA, Grande Bretagne

Sélection de quelques livres par l'A.J.O.T.

- N. Nelson : La compression des données, textes, images, sons
420p, Dunod, 1993, 320 F.
(Destinée au programmeur C).
- N. Silverio : Langage C**. Programmation orientée objet
324p, Editions Eyrolles, 1993, 115F.
- M.P. Silverman. And yet it Moves. Strange Systems and subtle
Questions in Physics.
226p, Cambridge University Press, 1993 £ 12,95.
- P.N. Favennec - L'implantation ionique pour la
microélectronique et l'optique -
506p., Masson, 1993, 440F.
- C.E. Chitour - Physico-chimie des surfaces.
Volume 1 - Les interfaces liquide - liquide et gaz liquide.
O.P.U. - 1992 - 240p.
Volume 2 - Les interfaces gaz - solide et liquide - solide.
O.P.U. - 1992 - 456p.
- KEDJOUR Nasr-Eddine - Propriété et pathologie du béton.
O.P.U. - 1993 - 270p. 96DA.
- Yves Quéré - Physique des Matériaux -
ELLIPSES - 1993 - 464p. 220F.
- E. Weislinger - Mathématiques pour physiciens.
ELLIPSES - 1991 - 352p.
- Marc Pogu et Georges Tournemines - Modélisation et résolution
d'équations de la mécanique des milieux continus -
ELLIPSES - 1992 - 320p. 230F.
- Paul Germain - Mécanique (cours de l'Ecole Polytechnique) -
2 volumes, 448p. chacun - 480F - ELLIPSES - 1986.
- Jean Salençon - Mécanique des milieux continus (cours de
l'Ecole Polytechnique) -
ELLIPSES - 1988 - 2 volumes
Volume 1 - 272p., 160F.
Volume 2 - 320p., 190F.
- Bernard Sapoval, Claudine Hermann - Physique des semi-
conducteurs - Cours de l'Ecole Polytechnique -
ELLIPSES - 1990 - 288 pages, 190F.
- Eikichi Yamashita - Analysis methods for electromagnetic wave
problems.
Artch 1990 - 350p. £ 65.
- Prakash Bhartia, K.V.S. Rao and Tomar - Millimeter wave
microstrip and printed circuits antennad.
Artech - 1991 - 256p. £ 55.

La Revue A.J.O.T. est disponible à la vente auprès :
- de l'O.P.U. de Ben-Aknoun et ses librairies
régionales ;

- du C.E.R.I.S.T., rue des Frères Aïssou Ben-Aknoun
Alger ;

- de l'Ecole Nationale Polytechnique - Hassan-Badi
16200 El-Harrach ALGER

L'abonnement ou l'achat de l'A.J.O.T. se fera dans le
cas de l'E.N.P. par règlement au compte C.C.P. N° 16196 - 58,
agent comptable - Ecole Nationale Polytechnique B.P. N°182 -
H. Badi El-Harrach 16200.

RECOMMANDATIONS AUX AUTEURS

L'Algerian Journal of Technology (AJOT) publie des articles originaux de travaux de recherche relevant de son domaine scientifique et technologique. Les sujets traités concernent la théorie, la conception, les applications et le développement dans le cadre des disciplines couvertes par les séries A, B, C et D. Les contributions paraîtront sous forme:

1. d'articles présentant un apport significatif en recherche, développement, ou applications de concepts (moins de 20 pages)
2. de notes techniques et correspondances courtes, commentant ou corrigeant des articles antérieurs publiés dans l'AJOT (moins de 10 pages)
3. de Synthèses ou Monographies (moins de 40 pages)
4. de Comptes Rendus de Conférences, Colloque, Symposium, Séminaires regroupés dans un numéro spécial de l'AJOT

La soumission d'un manuscrit signifie qu'il n'est pas déjà protégé par un Copyright, qu'il n'a pas été publié, ou soumis ou accepté pour publication ailleurs.

Les manuscrits doivent être écrits, de préférence, en Anglais. L'AJOT tendra en régime normal à n'accepter les manuscrits en Arabe ou en Français qu'à concurrence de 50% au maximum de son contenu global.

Tous les manuscrits doivent être aussi concis que possible. L'Editeur se réserve le droit de refuser de considérer les articles dont la pagination dépasse la limite maximale autorisée. En cas d'acceptation les dépassements seront facturés aux auteurs.

A. PROCEDURE DE SOUMISSION D'UN MANUSCRIT

1. Tous les manuscrits seront soumis en 5 exemplaires complets, l'un d'eux étant l'original. Ceci est requis pour permettre au Comité de Lecture d'oeuvrer rapidement.
2. Les auteurs dont les articles sont acceptés, s'ils ne l'ont pas déjà fait, doivent fournir une brève biographie (moins de 100 mots) et 2 photographies de passeport.
3. Les manuscrits seront transmis avec 2 copies de la lettre demande de publication. Cette lettre donnera votre adresse préférée pour la correspondance et, si possible, le numéro de téléphone et/ou du télex. Informer le Rédacteur en Chef de tout changement d'adresse en temps utile.

B. COPYRIGHT

Par son règlement intérieur, l'AJOT, pour compenser son apport d'éditeur, accorde la moitié des droits de ses auteurs. A cet effet, la lettre demande de publication doit comporter l'accord signé des auteurs sur ce règlement.

C. PRESENTATION DU MANUSCRIT

1. Les manuscrits seront dactylographiés sur du bon papier blanc de format A4 (21x29.7 cm), au recto seulement avec une marge de 3 cm relativement à chaque bord; la revue se présentant en format 27x19 cm avec une impression recto-verso.
2. On portera sur la première feuille:
 - le titre de l'article (sans symboles) aussi condensé que possible
 - les noms des auteurs (en nombre limité, éviter les articles de plus de 3 auteurs) seront précédés de leurs prénoms. Un Astérisque marquera le nom de l'auteur auquel sera adressée toute correspondance relative à l'article
 - les noms et adresses des Laboratoires concernés
 - les mots clés conformément aux normes admises par les banques de données
 - les résumés dans les 3 langues: Arabe, Anglais et Français, dans cet ordre (300 mots au maximum pour les articles originaux ou de Synthèse, 75 mots au maximum pour les notes techniques et correspondances, et sans équations, références, ou notes de remerciements)
3. Pournir une introduction qui indique un état du sujet et la contribution de l'article.
4. Indiquer éventuellement les avantages, limitations, et applications possibles en Conclusion.
5. Les références bibliographiques numérotés entre crochets, placés à la fin de l'article préciseront dans l'ordre:
 - les noms de tous les auteurs précédés des initiales de leurs prénoms;
 - le titre de l'article,
 - l'abréviation du titre du périodique, dans le cas d'un livre, donner le nom de l'Editeur,
 - les nombres de pages inclusifs (ou chapitre) à la suite de l'indication du Volume, le Mois et l'Année.

6. Les équations doivent être numérotées dans le texte en chiffres arabes (entre parenthèses) et on évitera l'emploi simultané des indices.
7. Les références dans le texte apparaîtront par numéro entre crochets placé éventuellement après le nom d'un ou deux auteurs au maximum.
8. La liste des références sera frappée en double interlignes à la fin du texte dans l'ordre de leur citation dans le texte.
9. La nomenclature et les abréviations doivent être représentées dans un glossaire en fin de texte après la liste de référence.
10. Le système d'unité international sera employé même si la pratique particulière nécessite l'emploi d'un autre système d'unités. L'équivalence dans le système international (SI) devra apparaître entre parenthèses.
11. L'impression de la frappe de couleur noire doit être bien contrastée. Se méfier des imprimantes d'ordinateurs donnant l'impression grise difficile à reproduire.
12. Les caractères de frappe choisis ne doivent être ni trop serrés ni trop grêles. Les lettres et signes auront une hauteur d'au moins 2 mm. Éviter les caractères et les symboles trop gras.
13. Pour les titres de paragraphe, utiliser des capitales ou des caractères gras, non soulignés. Les titres d'alinéas seront soulignés.
14. Tous les titres de paragraphes ou d'alinéas commencent à partir de la marge gauche de la feuille.
15. L'espacement de l'écriture sera de 60 à 70 signes par ligne 150 mm par ligne; celui des inter-lignes sera choisi de telle sorte qu'il ait environ 35 lignes par page.

D. COURBES, TABLEAUX ET PHOTOS

1. Il est dans l'intérêt des auteurs de soumettre des illustrations de qualité professionnelle. L'AJOT n'a pas de service d'art et de dessin à offrir.
2. Les dessins originaux seront faits à l'encre de chine noire sur calque blanc. La taille maximum est limitée à 21x13 cm. Les impressions sur papier glacé des illustrations sont aussi acceptables.
3. Toutes les inscriptions doivent être assez grandes pour pouvoir demeurer lisibles après réduction au quart de la dimension originale. Il est interdit de porter à même les figures, les inscriptions ou autres commentaires.
4. Numéroté très légèrement au crayon noir chaque figure de l'illustration originale. Aucune légende ne doit apparaître sur les figures.
5. Fournir dans une feuille séparée le listing de toutes les légendes, dans un style soigné pour la composition.

6. Les photographies des auteurs devraient mesurer entre 3 et 9 cm dans leur plus grande dimension. Le format des photographies, en générale, peut aller depuis celui d'identité passeport au format 21x13 cm.
7. La numérotation des figures et des photographies est commune. Une liste doit être fournie à part avec leurs titres.
8. Toutes les figures doivent être présentées dans le texte aux emplacements souhaités.
9. Les tableaux seront numérotés à part des figures, et doivent être présentés dans le texte aux emplacements qui leur sont destinés.

E. TIRAGE À PART

Quand cela est possible, il sera alloué 30 tirés à part sans couvertures aux auteurs. Dans ce cas, le paiement des frais correspondants doit être acquitté des acceptations du manuscrit conformément au vu de l'imprimeur.

F. ADRESSAGE DES ARTICLES

Les articles manuscrits conformes à ces recommandations doivent être adressés à:

Mr. le Rédacteur en Chef de la Revue AJOT
Ecole Nationale Polytechnique
B.P. No. 182, Hassan Badi
El-Harrach, Algiers 16200
Algeria

TEL: 76-59-29
76-53-01/03

TELEX: 64.147 ENP/DZ

FAX: 213-2-76-09-66

Achevé d'imprimer sur les presses de

**L'OFFICE DES PUBLICATIONS
UNIVERSITAIRES**

1, Place Centrale - Ben-Aknoun - ALGER