People's Democratic Republic of Algeria
Algerian Journal of Engineering, Architecture and Urbanism
https://www.aneau.org/ajeau/
ISSN : 2588-1760

Vol. 5 S.I. Nr. 5 2021

Summary

1. **Nabila BOUALLA, Zohra DRAOUA,** Cinétique d'élimination du colorant bleu de méthylène par une boue activée, 1-15
2. **Anhar Miloudi, Fouzia Adjadj ,**Thermodynamic Assesment of iron-based compound in system Fe-Pu, 16-18
3. **DJABER Selma, BOURANENE Saliha, BOUACHRINE Souhaila,** Dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds en utilisant les membranes liquides émulsionnées Application : ions de NICKEL, 19-22
4. **Amina Mezouagh, Zahira Mohamed sghir , Ahmed Feddag**, Élimination de l'éthanol et de phénol par les zéolithes synthétiques, 23-29
5. **Mohammed ElAmin SAID, Pierre VANLOOT, Jean Valère NAUBRON** A new analytical method for the analysis of essential oils, 30-38
6. **CHERMAT Sabah, OUKSEL Louiza,** Flore endémique des hautes plaines Sétifiènnes Valorisation et Conservation, 39-48
7. **Billal BRAHIMI , Elhadj MEKATEL , Mounir MELLAL, Mohamed TRARI,** Structural, Optical and Photocatalytic Activity of $SrFe_{12}O_{19}$ Ferrite Nanoparticles, 49-64
8. **Ramdane Farah , Hdoud Hadjer, Hamdaoui Narimen,** Evaluation de l'effet protecteur de Plantago albicans L contre l'inflammation induite par le zylène, 65-71
9. **Mouna Mrad, Wafa Sassi,** Electrodeposition de la Polyaniline sur AA2024-T3: Influence du potentiel sur le mécanisme de Nucléation et de croissance, 72-83
10. **Hamza REKAB-DJABRI, Salah DAOUD, Souad LOUHIBI-FASLA,** FP-LMTO-PLW Calculations of Electronic Band Structure for LED Material: Boron Nitride, 84-94
11. **Samir DAHDOUH, Hakim AIT-AMOKHTAR, Abdelhamid SADEDDINE,** On the kinetics of the Portevin-Le Chatelier bands in the presence of a circular hole, 95-106
12. **Houria NACER, Hamza HADDAG, Said TOUAM, Noureddine DADA,** APPROCHE QSRR DE LA RÉTENTION CHROMATOGRAPHIQUE DES PHENOLS, 107-114
13. **Zakaria HADEF, Kenza KAMLI, Amel GACEM,** Aluminum Doping Effect on Elastic Properties of Tin Oxide Thin Films, 115-121
14. **Wafa Lamiri, Fomba Korotoumou, Lakhemici Kaboub,** Synthesis, characterization and biological investigations of Schiff base ligand and their Co(II), Cu(II), Mn(II) and Zn(II) complexes), 122-130
15. **M. Souadkia, F. Souahlia,** First principles study of structural and elastic properties of K_{1-x} Na_xTaO_3, 131-138
16. **Ouafaa SADOUKI, Friha KHELFAOUI, Keltouma BOUDIA, Kadda AMARA** structural, mechanical, electronic, and magnetic properties of the quaternary heusler alloy CrCoScAl, 139,145

17. **Soufiane BOUDJEMAA, Baghdadi MOULA, Hamoudi MEKHALFI,** Effet de la Modification de Montmorillonite sur Les propriétés de Nanocomposites Poly(MMA-Co-AN)/Organo-Montmorillonite, 146-159
18. **Abdellah Reguieg Yssaad, Baghded Krour,** comparative study between finite element models at the atomic scale, 160-167
19. **Rayane Nadjet Fassi, Loubna Bouhouf, Chahrazed Boukhalfa –Djebbar,** Characterization of Co(II) and Ni(II) analysis in water by complexation with EDTA, 168-176
20. **Katia Madi-Azegagh, Farida Aissani-Benissad, Sara Ibelhoulen, Wafa Izem**, ETUDE DE L'ELIMINATION D'UN POLLUANT PAR ELECTROCOAGULATION, 177-185
21. **Safa BESRA, Karima BELAKROUM,** Synthesis and characterization of zno thin films obtained by spray: the influence of precursor solution on the structural, optical, and morphological properties, 186-190
22. **Leila BOUCERREDJ,** Application d'une méthode d'analyse des risques sur un procédé chimique, 191-196
23. **Leila BOUCERREDJ,** Modélisation et simulation d'un système photovoltaïque par la commande MPPT, 197-205
24. **CHIKHAOUI Rihab, HEBBOUL Zoulikha, BENGHIA Ali**, Synthesis and Characterization of New Nanomaterial based on Iron Iodate, 206-208
25. **Walid AZZAOUI, Halima MAZARI, Aicha BOUMESJED, Karim SALIM, Bilal SAADI, Mohamed Nadhir AMROUN,** optimization of a tandem gaas / ge photovoltaic cell, 209-221
26. **BOUFOUDI Fatah, ZOUAOUI Salah, MIHOUB Sofiane,** OPTIMISATION DES PROPRIETES THERMOPHYSIQUE DU NANOFLUIDE, 222-230
27. **LAOUAMRI Hind**, Optical and mechanical properties of anti-reflective silica thin films, 231-234
28. **Walid MENASRI, Sabah FETAH,** Theoretical investigation of the optical properties of the Hg2CuTi-type full-heusler compound Ti2NiGa, 235-240
29. **Kaouther Meddouh, Abdelhalim Kahoul, Salim Daoudi**, K-shell fluorescence yield for light elements with $4 \leq Z \leq 15$, 241-246
30. **Chahrazed Bendenia, Hanaa Merad–Dib, Souhila BENDENIA, Gania BESSAHA, Baghdad HADRI,** Effect of metal oxide semiconducting buffer layers on the efficiency of heterojunction photovoltaic cells 247-,253
31. **Malika Seddik Bouchouicha, Sabeur Amina,** Numerical investigation of cooling of blades by film at differents injection rates, 254-261
32. **AMAMRA Samra, BELHADDAD Oum Elkheir, ARRAR Lekhmici,** Phenolics Composition, and Antioxidant Capacity of Fraxinus excelsior Extracts.262-268
33. **Cherifa MEZHOUD, Abdelhamid BEDJOU, Ali BERREKSI,** Prioritization of maintenance work in sanitation networks using AHP-PROMETHEE II methods, 269-276
34. **Khaled MAHI, Rabah MOSTEFA,** Elaboration et caractérisation des nouveaux nanomatériaux de type spinelles (Mg;Sr) Al2O4, 277-282
35. **Zoubida HADDAD, Farida IACHACHENE,** La conductivité thermique et les propriétés rhéologiques des nanofluides eau-TiO2, 283-293

36. **Assala HAMIDANI, Abdelhalim KAHOUL, Salim DAOUDI,** Empirical calculation of Kβ⁄Kα intensity ratios for heavy-Z Elements, 294-300
37. **Khaled MAHI, Hocine AÏT KACI** Modélisation des mécanismes de transport électronique dans une structure multicouche à base de semiconducteurs III-V, 301-307
38. **Lakhdar SEK, Mokhtar FALEK, Mustafa MOUMNI,** Thermal properties of fermionic oscillator under the effect of an external magnetic field in noncommutative geometry, 308-316
39. **Yasmina KHANE, Chahinez HADJ, Sofiane KHANE,** Etude comparative de la qualité des eaux de puits Si Abdelghani (Tiaret) et l'eau de puits de wilaya de Ghardaïa, 317-333
40. **Kenza KAMLI, Zakaria HADEF, Amel GACEM**, evaluating of surface tension and adhesion in metals/AlN systems , 334-341
41. **Ilhem KAABI, Tahar DOUADI,** Etude DFT de la réactivite d'une nouvelle base de Schiff et modélisation moléculaire de son comportement d'adsorption sur la surface du fer.342-360
42. **Sassi Aouadi, Placida Rodriguez-Hernandez, Alfonso Muñoz, Kamel Kassali, Khaled Bouamama,** First principles study of zinc-blende and rocksalt phases of InP, 361-378
43. **Khaoula Settara**, Influence of pretreatment at 100 °C on the formation and distribution of nano precipitates in an Al-Mg-Si alloy, 379-382
44. **Ilyas BENSALEM, Abdennour BENHIZIA,** Effect of porosity on the mechanical response of open-cell foams under impact loading, 383-389
45. **Sabrina HEBBOUL, Mourad KORICHI,** EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE : TYPES, FACTEUR INFLUENÇANT, 390-403
46. **Bourhaneddine HABA, Farouk BENALI, Mohammad JAWAID,** Evaluation of the date palm fibers reinforced composites in Algeria, 404-417
47. **Amel GACEM, Zakaria HADEF, Kenza KAMLI,** mechanical properties of nano film deposited on quartz and copper substrates, 418-423
48. **Djamila BENYOUCEF, Afaf DJARAOUI, Samira NOUI,** modélisation de l'échange thermique des nano fluides dans des cavités inclinées, 424-434
49. **N.Bensacia, N.Taoualit, K.Boutemak, A.Taif, I.Aliche,** FUNCTIONALIZATION OF PECTINES BY AMID GROUPS, 435-443
50. **Leila FERRAH, Boualem BOURAHLA, Salah BLIZAK, Ouahiba NAFA,** Spinwaves scattering by atomic lacunae in multilayered ferromagnetic thin slabs, 444-451
51. **Hassina FISLI , Mohamed Lyamine CHELAGHMIA, Mohamed ABDAOUI**, Synthèse et prédiction in silico des propriétés ADME/Tox de nouvelles sulfonylurées, 452-463
52. **Hassina FISLI, Marwa BENMABROUK, Mohamed Lyamine CHELAGHMIA,** Étude en solution et à l'état solide des complexes de la loratadine avec le fer (II), 464-477
53. **Louiza Ouksel, Riadh Bourzami, Rima Kiche,** Self-assembly construction of new supramolecular material, nonlinear, thermodynamic and thermal properties: experimental and theoritical approaches, 478-493

54. **N.D.Mazouzi, K. Boutemak, A. Haddad**, Development of a biofilm for topical use based on hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) and polyvinyl alcohol (PVA) by incorporating linseed oil - study of anti-inflammatory activity, 494-505
55. **Ibtissam BOUSSOUF, Mohamed Salah MEDJRAM, Sabra DEROUICHE,** Improvement of the liquid-liquid extraction process for the methylene blue recovery in the presence of salicylic acid, 506-512
56. **Meriem ABDELAZIZ, Mustafa Moumni, Mokhtar FALEK,** Bound State Solutions of the Pauli equation for the Pseudo-harmonic Potential in Anti-deSitter Space, 513-517
57. **Nabil Bougdah, Nabil Messikh, Fayçal Djazi,** Possibilités de rétention de micropolluants par adsorption sur adsorbant naturel, 518-523
58. **Sansabilla BOUCHAREB, Sabah FETAH ,** electronic structure, magnetic and optical properties of the Ti2NiAl Heusler alloy using first-principles calculations.524-528
59. **Bachir Mokhtari, Mohamed ALI MOUSSA,** Neural DTC applied to IM powered by a three-level NPC, 529-537
60. **Zohra BENHARKAT,** Convection mhd autour d'une plaque en mouvement dans un milieu poreux avec effet hall et réaction chimique, 538-549
61. **Oussama ZEGGAI , Mousaab BELARBI, Hadj MOULOUDJ , Amaria OULEDABBES,** Modélisation analytique de micro-capteur biologique à effet de champ à base de nanotube de carbone pour la détection enzymatique de glucose, 550-558
62. **HAZOURLI ABDELKRIM, HAZOURLI SABIR, FERNANDEZ MARIA AURORA,** Essais de fertilisation d'un sol en nutriments en utilisant la technique électrocinétique, 559-566
63. **Nora BENSIDER, Amina MATAOUI, Mohamed AKSOUH,** Modélisation du mécanisme de l'interaction d'un jet turbulent confiné dans une cavité par deux injections, 567-569
64. **LATRECHE LEILA,** Effet du taux de charge sur les propriétés mécaniques du composite: Polyéthylène recyclé / (SiO2)/ farine de cupule de gland, 570-575
65. **Nedjma MELAIS, Mourad BOUKACHABIA, Louisa ARIBI-ZOUIOUECHE, Olivier RIANT**, SYNTHESE VERTE DE (R)-4-CHROMANOL PAR RESOLUTION CINETIQUE ENZYMATIQUE, 576-582
66. **Salah Eddine AID , Hocine BOUKABCHA,** Non-relativistic treatment of Kratzer potential problem using Feynman formulation of quantum mechanics "path integral", 583-590
67. **Z. Malki , E. B. Belghitar, M. Meftah,** Study Planetary migration in protoplanetary disks, 591-594
68. **ZEGHOUDI Abdelfettah, HADJOUDJA Zine el Abidine, BENAMMAR Ahmed Rabie,** Design and realization of an automatic sorting system controlled by Matlab, 595-609
69. **YAHIA Zineb, ZIATI Mounir,** The Performance of electro-fenton process in the removal of the organic polluting load of the olive mill wastewater, 610-622
70. **W. Boultif ; S. Benkacem; E.Zouaoui,** Recycling of plastic waste into fuel, 623-631
71. **Fatima Zohra TALHI, Yacine Nouar**, IMPACT DU CHLORE UTILISÉ EN TRAITEMENT DE L'EAU POTABLE SUR LES TUBES EN POLYÉTHYLÈNE, 632-644

72. **Amel Sadji, Mohamed Redda Boudchicha, Meriem Bouzegzi, Hayet Chogueur, Aicha Ziouche,** Étude de l'effet des déchets de cendre biomasse dans les ciments phosphomagnésiens, 645-654
73. **Soumia Fassi, I. Bousnoubra, R .Benlaid, R. Boudemagh,** Elimination of Congo Red by adsorption on orange peel in aqueous medium, 655-665
74. **Brahim ROSTANE, Abbdelkrim BENMANSOUR, A. ALLALOU,** influence of the Mach number on the shock wave system in the trailing edge of an axial 666-674
75. **Oumelkhir RAHIM, Messaouda ALLAOUI, Riyab ZAATOUT**, Effect of Gossypium arboreum by-product extract on corrosion inhibition of XC52 steel in acidic environment, 675-687
76. **Salima Benkara, Nassima Seghairi, Seddik Bouabida, Houda Ghamri,** Effect of both dip-coating speed and aluminium doping on optical and structural properties of dip coated ZnO films, 688-695
77. **H. FETTAH, H. BENSABRA, S. ARAIDJ, F. NAFA,** EFFECT OF COMMERCIAL INHIBITOR ON CORROSION OF ORDINARY STEEL TUBING IN NaCl SOLUTION, 696-706
78. **Sabrina Roguai1, Abdelkader Djelloul,** Roles of iron doping on Structural, microstructural, and optical properties of ZnO Nanoparticles by co-precipitation method, 707-712
79. **Mohammed Yacine AMEUR MESSAOUD , Ghenia BENTABED-ABABSA** , Utilisation des thioles pour la Sulfénylation des N-arylindoles, 713-719
80. **Manel ZAOUI-DJELLOUL DAOUADJI, Asma KHELLASSI-SEFAOUI, Saâdia GHELLAI,** CORRELATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DE QUELQUES SYSTEMES OXYGENES, 720-726
81. **Belabbas Mohamed, Boutami Kenza**, Propriétés thermiques de la chaine isotopique du Ge en présence de l'appariement isovectoriel, 727-733
82. **Salima Bendebane, Hawa BENDEBANE, Farida Bendebane, Fadhel Ismail,** Optimization of operating parameters on the adsorption of Methylene Blue. Application of the response surface method, 734-744
83. **Naïrouz BENZEGGOUTA, Nacira ADJELLOULI, Hadjira BENMABROUK , Hasna KHEIRI ,** Activité antioxydante et anticorrosive des extraits aqueux de plantes alimentaires, 745-747
84. **Ouksel Louiza, Chermat Sabah, Bourzami Riadh**, Synthèse, caractérisation and activité anticorrosion d'un ester acide phosphonate : calcul DFT et MDS.748-761
85. **Fatima SAAD, Boumediene BOUNACEUR, Mortada DAAOU**, THE IMPACT OF CATIONIC SURFACTANTS ON THE FLOCCULATION OF ASPHALTENE, 762-765
86. **Hawa BENDEBANE, Salima Bendebane, Farida Bendebane, Fadhel Ismail**, Modeling and characterization of the adsorption of methylene blue on palm petioles, 766-775
87. **Farida IACHACHENE ; Zoubida HADDAD , Malika KABACHE** , Etude numérique de l'influence des ailettes sur la fusion de la paraffine n-eicosane,776- 785

88. **Mahdi ABANE, Mokhtar ELCHIKH**, Study of the topological properties of heavy fermions based-compounds, 786-796
89. **Assia MIDOUNE, Abdelatif MESSAOUDI** , Etude computationnelle de la molécule tétrathiafulvalène-1,3-benzothiazole pour mettre en évidence ses propriétés structurelles, électroniques, ONL et vibrationnelles , 797-812
90. **Wafia BOUKHEDENA, Samir DEGHBOUDJ,** ÉTUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION MATHEMATIQUE DE L'EXTRAIT D'ORIGANUM GLANDULOSUM COMME INHIBITEUR DE CORROSION DE L'ACIER AU CARBONE EN MILIEU ACIDE, 813-826
91. **Samir DEGHBOUDJ , Wafia BOUKHEDENA, Hamid SATHA,** Numerical analysis of the bending behavior of bio-sourced composites, 827-838
92. **TAYEB HALAIS Wissem, CHETTIBI Sabah,** Ab initio calculations of structural and electronic properties of tungsten doped rock-salt MgO. 839-846
93. **Ibtissem Bousnoubra, Soumia Fassi, A Lababsa,** ELIMINATION OF ETHYL VIOLET BY ADSORPTION ON A NATURAL SUPPORT IN AQUEOUS MEDIUM, 847-859
94. **Khedoudja LAOUBI, Nabila BELLOUL,** Etude du comportement des matériaux composites Verre/Polyester insaturé soumis à des sollicitations d'impacts répétés, 860-865
95. **Razika MECHERI, Ammar ZOBEIDI, Salem ATIA**, Comparative study on removal of cationic Methylene Blue dye onto South Algerian clay and nanocrystalline cellulose as adsorbents, 866-872
96. **Noubeil Guermat, Warda Darenfad, Kamel Mirouh,** Annealing Temperature Effect on Optoelectronic Properties of ZnO/8%F/1%Co/3%Mg Thin Films Synthesis by Spray Pyrolysis, 873-880
97. **Abdelhamid BOUNEGAB , Mohammed BOULESBAA,** Spectroscopic ellipsometry investigation of ITO thin film on a glass substrate , 881-886
98. **Linda AISSANI, Abdenour SAOUDI, Abderrahmane CHERIET, Faiza SALHI,** Evolution of Structure and Mechanical properties of TiCrN Films, 887-891
99. **Nedjoua REFIS, Omar CHAAB, Abdelkrim BENIAICHE, Larbi Bouamama,** The Quality of Autofocusing Criteria on a Hologram in Off-Axis Digital Holography, 892-899
100. **Salah-Eddine HOUICHER, Rabah Djekidel,** Mitigation the Magnetic Field Under Three-Phase High Voltage Overhead Power Lines , 900-912
101. **Nadia TOUDERT, Farida ZAKKAD, Salah Eddine DJILANI,** Dosage Des Composés Phénoliques Et Étude De L'activité Antimicrobienne De Quelques Extrais De La Partie Aérienne De Centaurea Papposa, 913-922
102. **S. Beldjoudi, K. Kouachi, S. Pronnier, G. Lafaye,** Discoloration of methyl orange by heterogeneous Fenton-type reaction using Fe-Mont, 923-945
103. **Rabah DELFOUF, Nacerdine BOUZIT, Nacerdine BOUROUBA, Tarek ARAB,** dielectric behavior study of ternary composite materials in wide frequency band, 946-952
104. **Amal Serhane, Hakim Bensabra**, STUDY OF THE CORROSION BEHAVIOR OF WHITE IRON IN A SIMULATED FOOD ENVIRONMENT IN THE PRESENCE OF PROPOLIS FROM ALGERIA, 953-962
105. **Ahmed. Belhachemi, Hamza. Abid, Samir Amrani, Mohamed Berber,** Investigation of structural, electronic and thermal properties of ternary alloys by FP-LAPW method" based on II-VI elements, 963-976

106. **Fouzia ABBAS, Rabah BENSAHA**, ETUDE L'EFFET DE DOPAGE DU COUCHES MINCES DE TiO2 PAR ZN SYNTHESES PAR SOL-GEL METHODE POUR FUTURE APPLICATION PHOTOCATALYS : DEGRADATION DE BLUE MYTHELYNE, 977-986
107. **Tlidjane Hamida, Chafai Nadjib,** Theoretical and experimental study of a new bioactive molecule, 987-991
108. **Dahmani Morad, Ferahta Fatima Zohra ,** Modelisation du transfert thermique dans un conduit cylindrique d'un capteur solaire thermique, 992-1003
109. **HAMAIDI-MAOUCHE Nassima, BOUROUINA-BACHA Saliha, KECHROUD Nassima**, Etude du transfert de masse externe et de la cinétique d'adsorption du phénol sur charbon actif dans un réacteur batch, 1004-1013
110. **Belhaddad Oum Elkheir, Bouzidi Leila, Amamra Samra,** Etude de l'activité biologique et inhibitrice de la corrosion des extraits de Quercus ilex, 1014-1026
111. **Naima Habache, Ouahiba Bechiri,** Kinetic and thermodynamic studies of degradation of Acid Orange 10 in aqueous solutions using Heat-activated persulfate, 1027-1040
112. **Samira Louaifi Hamaili, A. Mataoui, M. Aksouh ,** INVESTIGATION NUMERIQUE DE L'INTERACTION ENTRE DEUX JETS RONDS CHAUFFES DE DIAMETRES INEGAUX, 1041-1056
113. **Missoum RADJAI, Hadjer MEZIANI , Amel REGHMIT**, Etude Ab initio des propriétés structurales, élastiques et électroniques de composée KAsSn, 1057-1069
114. **Soraya KADID, Houda BOUZNAD, Ali Meftah,** Measurement of radioactivity emitted by concrete iron samples using NaI(Tl) scintillation detector, 1070-1079
115. **Malki Fatiha, Touati Abdelkader,** SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF A HIGHLY REACTIVE MALONIC ESTER DERIVATIVE, 1080-1087
116. **Djezzar. Zohra, Aidi. Amel, Fadel. Ammar,** L'effet des paramètres physico-chimique sur l'activation du charbon. Application à l'adsorption du métaux lourds.1088-1097
117. **Sabah Chermat, Louiza. Ouksel, Meriem Taguemount, Salima Messahli,** Caractérisation physico-chimique de l'huile végétale de Pistacia lentiscus L. dans l'Est Algérien, 1098-1105
118. **Abdelaziz BOUHADIBA, Leila NOUAR, Fatiha MADI, Mouhamed RAHIM,** Investigation théorique des complexes d'inclusion Chrysine / β-cyclodextrine par les méthodes quantiques, 1106-1114
119. **BENCHEIKH Bochra, CHERIET Mouna, DJEMIL Rayenne, Khatmi Djameleddine,** MOLECULAR DOCKING STUDY OF CYP 3A4 INHIBITORS WITH ANTI-HIV, 1115-1120
120. **Ouksel Louiza, Chermat Sabah**, Corrosion protection, thermodynamic, MDS and DFT calculation of two environmentally friendly inhibitors: α-Hydroxyphosphonate.1121-1132
121. **Yamina BOULMOKH, Karima BELGUIDOUM, Habiba AMIRA-GUEBAILIA,** Quantitative analyses of polyphenols and methylxanthines in commercial green tea , 1133-1140

122. Meriem AKKAR, Nadia A. LAOUFI, Abdelkader MOUHEB , L'OXYDATION AVANCÉE PAR PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE POUR LE TRAITEMENT D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE POLLUANTS ÉMERGENTS.1141-1146

123. Mousaab BELARBI, Oussama ZEGGAI , Souad LOUHIBI-FASLA, Étude de l'influence de la couche fenêtre sur les performances des cellules solaires en couches minces à base de Cu(In,Ga)Se2, 1147-1155

124. Oumelkheir RAHIM, Mohammed Elhabib DRID, Abdelaali ATMANI, Chahrazad NEMER, THE USE OF GENERATED HYDROGEN FOR THE SPECIFIC REDUCTION OF AROMATIC COMPOUNDS, 1156-1161

125. **Rekia lARBI, Omar SAHNOUN,** The electronic and dielectric properties of ABX3 halide perovskite, 1162-1170

126. Nadia ARKAM, Nabil ALLALOU, Mohamed DEBIANE, ondes interfaciales bidimensionnelles de gravité cappilarité en présence d'un courant cisaillé (étude analytique), 1171-1191

127. Hocine BOULEGHLEM, Salima ZIDANE, Amira HAMRIT, Nour Eddine AOUF, A novel approach toward the synthesis of 1,3,4,6-tetra-O-Acetylazomethine based on β-D-glucosamine, 1192-1202

128. **Hanaa Merad–Dib , Chahrazed Bendenia , Souhila Bendenia , Amine Khelifa**, Etude thermodynamique de l'adsorption de C3H8 et C3H6 par la zéolithe échangée Mn+X (M= Cr3+ et /ou Ni2+), 1203-1216

129. **Sarra BOUCHENDOUKA, Yasmina BELAROUSSI, Anissa ALI MESSAOUD ,** Study of the formation mechanisms of porous silicon: experiments and simulation (kmc), 1217-1223

130. **Argoub Kadda , Toubal Khaled, Benkouider Ali Mustapha**, Synthèse Saractérisation et Étude Théorique d'un Semi-Conducteur Organique pour la Détermination de Propriétés Optoélectroniques, 1224-1228

131. Saida.Ababsa, Bachir. Zouchoune, ELECTRONIC STRUCTURE AND RELATIVE STABILITIES OF 10- AND 12-VERTEX Azaboranes and Phosphaboranes CLUSTERS, 1229-1247

132. Djamila Hamad, Soumia Hadjadj , Salah Eddine Bencheikh, Mohamed Bilal Goudjil, Segni Ladjel, Chemical composition, antibacterial and antioxidant activities of Thymus algeriensis Boiss. & Reut essential oil, 1248-1254

133. LATRECHE LEILA, Effet du taux de charge sur les propriétés du composite: Polyéthylène recyclé /charge minérale(SiO2)/Charge végétale (poudre d'écorce de pin), 1255-1259

134. **LATRECHE LEILA**, Caractérisation du composite : Polyéthylène/ SiO2 /Poudre des noyaux des dattes, 1260-1265

135. **LATRECHE LEILA**, Effet du taux de la charge végétale sur les propriétés mécaniques du composite PE/CaCO3 / fibre de pétiole de palmier dattier, 1266-1272

136. **Naima Benachour, Khawla Flira**, Etude de l'efficacité inhibitrice d'un extrait d'Aloe vera sur un acier au carbone dans un milieu agressif.1273-1284

137. **Ahmed Thenia, Abdelkader Khouidmi** , Magnetic and electronic effect of [Cr] layer in $GdNi_5$ by using The 'Fixed Spin Moment' (FSM) Method Within First Principle Calculations, 1285-1297

138. **Kelthoum.Digheche, Farid lekmine, Abdelouahed Chala, Farida khamouli,** Microstructural caracterisation after isothermal annealing of low carbon welded steel, 1298-1304
139. **Debbah Ismahane, Krache Rachida,** Etude des propriétés mécaniques et spectroscopiques des mélanges de polyéthylene haute densité/polyéthylène téréphtalate, 1305-1314
140. **M.SADOU, S.MEDJADJI et A.BADNI,** ADSORPTION D'UN COLORANT SYNTHETIQUE SUR UN SOLIDE MESOPOREUX DE TYPE Ni/MCM-41, 1315-1328
141. **BOUHLALA Aicha, CHETTIBI Sabah,** First principle study of structural, electronic and magnetic properties of Molybdenum-doped CeO2, 1329-1333
142. **Zine El Abidine ABABSA,Nabila SOUILAH, Ines BELLIL,** Evaluation of antibacterial activitiy of five species of Centaurea (C. dimorpha, C. napifolia, C. fragilis, C. solstitialis and C. papposa), 1334-1340 from Algeria

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

CINETIQUE D'ELIMINATION DU COLORANT BLEU DE METHYLENE PAR UNE BOUE ACTIVEE

Nabila BOUALLA
Laboratoire de Matériaux, Sol et Thermique, section Géologie Appliquée. Faculté d'Architecture et de Génie Civil. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran U.S.T.O.MB. Tel/Fax: (041) 46.09.34. BP 1505.El Mnaouer. Oran. Algérie, e-mail: nibrasnabila@yahoo.fr

Zohra DRAOUA
Laboratoire de chimie des polymères LCP université d'Oran 1 Es-Senia, e-mail: Z.Draoua@gmail.com

Résumé:
Pour apprécier une nouvelle méthodologie d'élimination du bleu de méthylène par des matériaux produits par une STEP à boue activée, des essais d'adsorption ont été réalisés selon une nouvelle approche développée à l'Université Laval qui fait appel à l'utilisation d'un spectrophotomètre UV/visible. Les résultats ont montré que la procédure utilisée élimine l'interprétation de la formation de l'auréole, un facteur d'erreur que l'on retrouvait avec la méthode du papier filtre. Le colorant s'adsorbe plus facilement avec un temps de contact 5 minutes. Ce qui lui confère une très forte affinité vis-à-vis de ce support. Le processus le mieux représenté est celui de Langmuir. De plus, le temps de brassage dans la méthode du spectrophotomètre est le même (5 minutes), qui a permis une adsorption complète des molécules du colorant.
L'analyse des particules fines (< 80 µm) de la boue soumise aux essais d'adsorption a mis en évidence que la valeur au bleu est fortement influencée par l'état de surface du grain (l'état d'endommagement du grain) et la surface spécifique. Il a également été remarqué que plus l'état de surface des grains est endommagé (temps d'agitation long) plus la valeur au bleu sera élevée.

Key words: Adsorption ; Boue activée ; Bleu de méthylène ; Temps de contact ; Cinétique.

Introduction:

Le secteur de l'eau demeure caractérisé par l'acuité de certains problèmes notamment la dégradation qualitative et quantitative des ressources en eau, auxquels s'ajoutent ceux causés par les conditions climatiques et la prolifération des foyers de pollution.

L'eau devient ainsi un vecteur de pollution. Les éléments polluants qui sont introduits de manière importante dans l'environnement sont de nature organique, tels que, les détergents et colorants concentrés en quantité importante dans les eaux résiduaires des industries de textile ou de natures métallique, tels que le cuivre, le zinc, le cobalt et le fer, présents à l'état de

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

traces, sont essentiels pour les organismes vivants, ou, d'autres éléments tels que le mercure, le plomb ou le chrome qui ne peuvent entraîner que des effets néfastes.

Plusieurs industries utilisent des pigments pour colorer leurs produits, à titre d'exemple les effluents de textiles, papier, plastique, bois et des industries du traitement minérales (Ramakrishna et Viraraghavan, 1997). La présence de ces effluents dans l'eau, même à faibles concentrations, est fortement indésirable et peuvent causer de sérieux problèmes de la pollution des eaux (Waranusantigul et al., 2003).

Pour remédier à cette situation, des techniques biologiques (élimination sur des plantes) ont été utilisées pour l'élimination de ces colorants des rejets. Mais ces méthodes n'ont pas donné de bons résultats (Ramakrishna et Viraraghavan, 1997; O'Neill et al., 1999). Par contre, les techniques d'adsorption ont donné de bons rendements d'élimination des molécules organiques. Le charbon actif a été largement utilisé à cause de sa grande capacité d'adsorption des espèces organiques, mais son utilisation présente un coût très cher (Juang et al., 1997 ; Mamdouh et El-Geundi, 1991), c'est pour cela, plusieurs auteurs ont préféré l'utilisation d'autres matériaux pour l'élimination des colorants organiques suite à leurs coûts, moins cher que celui du charbon actif. Pour réduire l'impact de cette pollution plusieurs méthodes ont été utilisées :

- La précipitation des métaux lourds est depuis longtemps la technique la plus utilisée. Bien que ce processus soit efficace, il présente des inconvénients : en effet, il produit des quantités importantes des boues dont le temps de tassement est très long.
- L'utilisation du charbon dans le processus d'adsorption est également très sollicitée. Le charbon actif présente une forte capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique.

Cependant, son utilisation présente de nombreux inconvénients généralement liés à leurs coûts relativement élevés (Marzal et al., 1996; López et al., 1995; Peternel et al., 1999) et de plus, le rapport coût/dépollution est injustifié dans la plupart des cas (Streat et al., 1995).

- Des travaux récents menés sur l'élimination de colorants industriels rouge, bleu et jaune (structure et poids moléculaire inconnus) par biodégradation sur boue activée, ont permis de montrer que l'élimination de ces substrats, par le procédé biologique, est insignifiante devant celle de l'adsorption. (Crini 2005 ; Aksu 2001 ; Gulnaz et al., 2004). Le traitement biologique est souvent caractérisé par des mesures de la D.B.O et de la D.C.O. Ainsi en situation d'anaérobie, le rendement d'élimination est de 80% pour la D.C.O dans le cas des effluents chargés (0.8 kg/m^3). Ce rendement n'est que de 50% pour des effluents encore plus chargés.

Toutefois, il convient de signaler, qu'une élimination totale de certains colorants a pu être obtenue, en utilisant une bactérie du type "Aeromonas hydrophila Var.24B". Cependant, ce microorganisme est sensible vis-à-vis des colorants contenant les groupements COOH (Yatome et al., 1987).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Pour notre cas, on a choisi dans un thème de valorisation des boues de la station d'épuration d'El Kerma que l'on retrouve en quantité considérable. En effet, quel que soit le système d'épuration adopté, le traitement des eaux usées s'accompagne d'une production de quantités de boues non négligeables dont il faut se débarrasser.

Plusieurs filières existent pour l'élimination de ces boues, mais le choix doit être tributaire du coût d'installation, de l'origine de boues, de la valeur ajoutée du produit qui en résulte et de l'impact que pourrait avoir la filière retenue sur l'environnement. On retrouve :
- La mise en décharge (appelée aussi stockage) s'avère une technique peu valorisante et est légalement interdite dans de nombreux pays (directive 1999/31/CE).
- L'incinération de boues à un coût prohibitif et présente un risque lié à l'impact de gaz toxiques sur l'environnement tel que celui de la dioxine (Feix et Wiart, 1995). Ces déchets, car ils constituent d'une part une contrainte pour l'environnement (inondation des berges avec nuisance esthétique ou un danger toxique) et d'autre part, un gisement de matières premières ou de matériaux à valoriser.

Dans ce travail, notre contribution se déroule en plusieurs étapes :
- En premier, la caractérisation complète des sédiments à la fois physique et chimique ;
- En second, évaluer la capacité d'adsorption ionique, au bleu de méthylène et spectromètre adsorption atomique.

Matériels et méthodes pour essai d'Adsorption:

Les analyses physico-chimiques et biologiques des boues requièrent des méthodes semblables à l'analyse des eaux, cependant les boues sont plus complexes et il est nécessaire de tenir compte de l'aspect hétérogène du produit, notamment lors de la collecte d'échantillons.

La boue utilisée dans cette étude provient du traitement de la phase primaire, d'une station d'épuration des eaux usées –Méga Station d'El Kerma. Oran- dans l'Ouest algérien. Cette dernière utilise le procédé à boue activée.

La taille (µm) et la diversité des espèces microbiennes rendent difficile leur identification.

1. Boue

La composition exacte des boues varie en fonction de l'origine des eaux usées, de la période de l'année et du type de traitement et de conditionnement pratiqué dans la station d'épuration (Werther et Ogada, 1999 ; Jarde et al., 2003 ; Singh et al., 2004). Les boues résiduaires représentent avant tout une matière première composée de différents éléments (Matière organique, éléments fertilisants (N et P …), d'éléments traces métalliques, d'éléments traces organiques et d'agents pathogènes).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

1.1. Classification

Pour appréhender le problème des boues, il faut tout d'abord préciser l'origine. En considérant d'une part les boues seules et sur la base d'une relation matière sèche/eau. Il est possible de distinguer trois origines du matériau utilisé :

- Boues organiques hydrophiles issus des eaux usées urbaine ERU.
- Boues organiques hydrophobes issus des eaux superficielles.
- Boues organiques hydrophiles issus des eaux usées industrielles ERI.

Cette classification est basée sur les points essentiels suivants :

- À Oran qui se trouve dans une zone semi-aride, l'apport total des précipitations est inférieur à180 mm par an.
- Oran est le siège de plusieurs complexes industriels. Les rejets des eaux usées des unités industrielles s'effectuent également vers des milieux naturels. Selon une enquête effectuée par la direction d'hydraulique en 1997 sur les 170 unités industrielles implantées à Oran, aucune n'est dotée d'équipement antipollution.

Selon une classification qui a été développée en France sur la base de normes américaines, la boue liquide utilisée est de type Classe A (boues primaires, physico-chimiques et forte charge) (Table 1).

Aptitude à la concentration	Excellent
Aptitude à la stabilisation	Excellent
Aptitude à ne pas fermenter	Moyen à faible
Traitabilité	Très bon
Siccité	1 à 2 %
Caractéristiques	Liquide

Table 1. CLASSIFICATION FRANÇAISE DE LA BOUE UTILISEE

1.2. Courbe granulométrique :

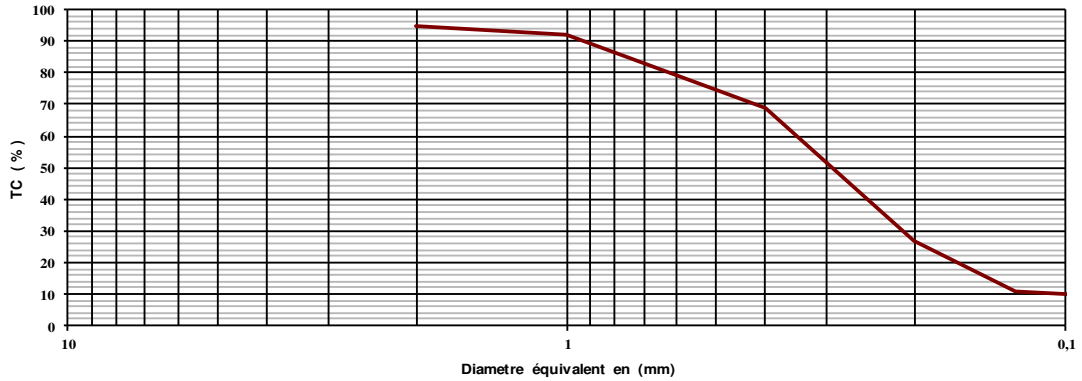


FIG1. COURBE GRANULOMETRIQUE

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

L'aspect essentiel du succès des boues est leur forme granulaire dense (Fig.1). Cette forme particulière confère aux boues des propriétés avantageuses (vitesse de sédimentation, rétention de la biomasse dans le système, solidité, bonne séparation entre la boue granulaire et l'effluent traité) (Hulshoff et al., 2004). Une approche microbiologique des phénomènes de granulation (formation des granules) est indispensable pour optimiser ce type de traitement anaérobie, mais s'avère insuffisant pour caractériser de façon complète les propriétés des boues. C'est pourquoi d'autres caractéristiques comme des grandeurs physiques doivent être fournies afin de mieux comprendre les phénomènes régissant ces agrégats de boues.

1.3. Analyses physico-chimiques (Table 2):

Paramètre	pH	Densité (g/cm^3)	Cl^- (%)	NO_3^- (mg/l)	Taux d'humidité (%)	Matières organiques (%)	Matières minérales (%)
Résultats	6.3	2	1.4	11.78	15	82	20

Table 2. PARAMÈTRES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA BOUE

La matière organique des boues est constituée de matières particulaires éliminées par gravité dans les boues primaires, des lipides (6 à 19 % de la matière organique), des polysaccharides, des protéines et des acides aminés (jusqu'à 33 % de la matière organique), de la lignine, ainsi que des produits de métabolisation et des corps microbiens résultant des traitements biologiques (digestion, stabilisation) (Kakii et al., 1986 ; Inoue et al., 1996 ; Ademe, 2001 ; Jarde et al., 2003).

La nature et la concentration des eaux usées en polluants organiques et inorganiques sont très dépendantes des activités raccordées au réseau. L'essentiel des contaminations chimiques vient des rejets industriels et dans une moindre mesure des rejets domestiques (utilisation de solvants, déchets de bricolage...). Du fait de la décantation lors du traitement, ces contaminants chimiques se retrouvent dans les boues à de très grandes concentrations par rapport aux eaux usées (Klöpffer, 1996).

1.2. Bleu de méthylène

1.2.1. Paramètres physico-chimiques (Table 3):

Le choix étudié répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Tension de vapeur faible.
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible.
- Modèle de structure cationique pour le bleu de méthylène.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

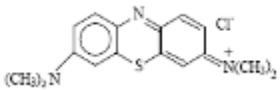
Caractéristique	Résultats
Structure	
Masse Molaire	319.85 g.mol^{-1}
Solubilité dans l'eau	Élevée
Utilité	Désinfectant et colorant en bactériologie
Tension de vapeur	Faible

TABLE 3. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU BLEU DE METHYLENE

1.2.2. Spectre du bleu de méthylène:

La figure 2 représente le spectre du bleu de méthylène obtenu à pH naturel (5.9) et en milieu dilué (10^{-5}M). Elle montre l'existence de trois bandes d'intensité variable et localisées respectivement à 246 nm (ε =16000 L.mol^{-1}.cm^{-1}), 293 nm (ε =33000 L.mol^{-1}.cm^{-1}), et 662 nm (ε = 57750 L.mol^{-1}.cm^{-1}). L'influence du pH, que ce soit en milieu acide (pH=1.82) ou en milieu basique (pH=11.53), n'a pas affecté le spectre d'absorption de ce colorant. En effet, nous n'avons observé aucun changement tant sur la couleur que sur les positions bandes, ce qui se traduit, par aucune variation dans leur coefficient d'absorption. Ce qui donc suggère l'existence d'une seule espèce en solution (Fig. 2).

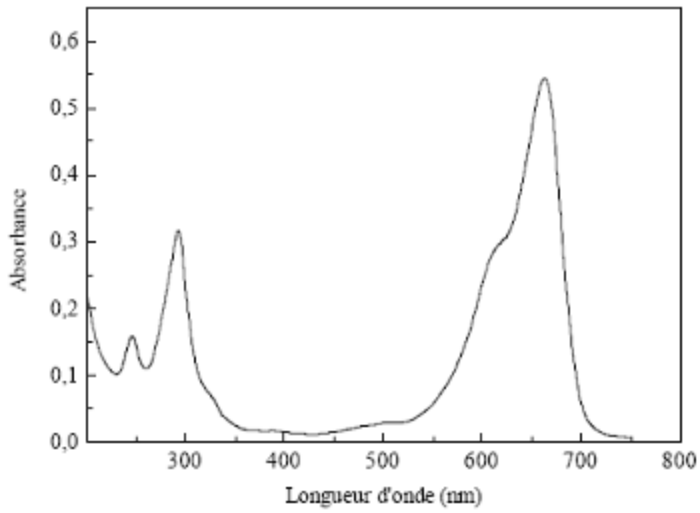


FIG2. SPECTRE DU BLEU DE METHYLENE (10^{-5} M)

Préparation des prises d'essai

Avant de commencer les essais d'adsorption de bleu de méthylène, tous les échantillons ont été séchés au four à une température de 110 °C pendant 24 heures, ensuite les échantillons ont été passés dans des tamis ayant une ouverture de 80 µm. Enfin, une fraction de 10 g est mélangée à 100 ml d'eau déminéralisée, et par la suite être laissée dans l'eau pendant 24 h. Les expériences se sont déroulées à température ambiante 25°C.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

La solution de bleu de méthylène a la même concentration (10 g/l) pour les deux méthodes d'adsorption et doit respecter les points suivants: d'abord, il faut peser 10 g de cristaux de bleu de méthylène, lesquels ont été séchés à 110 °C pendant 24 heures et laisser refroidir pendant une heure. Ensuite, il est nécessaire de chauffer un litre d'eau déminéralisé pour la préparation de la solution à 40 °C afin de faciliter la dissolution des cristaux de bleu de méthylène. Finalement, on doit introduire les cristaux de bleu de méthylène et brasser pendant 30 minutes avec l'agitateur à ailettes (en prenant soin d'obtenir une vitesse d'agitation d'au moins égale à 400 tours/minute), afin que les cristaux se dissolvent bien.

À noter que la solution de bleu de méthylène doit être conservée dans un contenant étanche, afin d'éviter l'évaporation de l'eau. Elle peut être utilisée à plusieurs reprises, mais sur une période maximale d'un mois, après quoi la solution doit être changée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

Méthode au spectrophotomètre UV/visible

Cette méthode est semblable à la méthode d'essai conventionnel. Dans cette méthode, un spectrophotomètre est employé pour déterminer la quantité de bleu de méthylène en passant par la détermination de l'absorbance.

La détermination de la valeur au bleu par la méthode au spectrophotomètre UV/visible nécessite l'utilisation d'environ 7 béchers par fraction de chaque échantillon avec différentes concentrations de bleu de méthylène. La procédure d'essai par bécher est décrite comme suit: La solution de bleu de méthylène est ajoutée dans la suspension de solide; cette dernière est mélangée continuellement pendant 5 minutes avec un agitateur à ailettes (en prenant soin d'obtenir une vitesse d'agitation d'au moins égale à 400 tours/minute). À la fin de l'agitation, on doit laisser reposer la solution de 1 à 2 minutes pour permettre aux grosses particules de sédimenter. On prélève par la suite le liquide de la surface avec une pipette pour remplir des petits tubes insérés dans la centrifugeuse. On centrifuge pendant 5 minutes à haute vitesse (13 g). Finalement, on prend le liquide surnageant dans les tubes de centrifugeuse (qui conserve la concentration rémanente de bleu de méthylène) et on détermine son absorbance au spectrophotomètre UV/visible pour une longueur d'onde de 664 nm. On répète la même procédure pour les autres béchers. Ainsi la valeur au bleu au spectrophotomètre UV/visible sera déduite de la courbe de titration.

1. Détermination de la courbe d'adsorption

La procédure de détermination de la courbe de titration est divisée en deux étapes à savoir :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

- La première étape est la détermination du point de saturation : Il faut noter que l'essai au spectrophotomètre UV/visible doit commencer par un point de référence (c.-à-d. point de saturation), afin d'obtenir la courbe de titration. Pour avoir une première approximation de l'adsorption de l'échantillon, on s'est servi du papier filtre. On ajoute à la prise d'essai placée dans un premier bécher, du titrant jusqu'à l'obtention sur le papier filtre d'une auréole visible. La solution obtenue à la fin de cette première étape n'est pas prise en considération dans le traçage de la courbe de titration car le temps de brassage est difficile à estimer. À noter que le temps de brassage est un facteur à considérer lorsque la méthode au spectrophotomètre UV/visible est utilisée.

- La deuxième étape porte sur les mesures au spectrophotomètre UV/visible. On place ensuite un deuxième bécher sur l'agitateur avec la quantité de titrant trouvée à la première étape. Après quelques minutes d'agitation, le titrage peut alors commencer comme il a été décrit. D'après des études préliminaires effectuées dans le laboratoire de géotechnique de l'Université Laval, l'absorbance obtenue doit être inférieure à 1.0. Le cas échéant (absorbance >1), il est recommandé de répéter le procédé tout en diminuant la quantité de titrant dans le bécher.

Dans un troisième bécher, on ajoute 0.5 à 1 ml de titrant et on détermine l'absorbance. Le point trouvé sera considéré comme étant un niveau de base.
À partir des deux points trouvés, on doit diviser l'intervalle formé par ces deux points en quatre petits intervalles égaux. On utilise trois autres béchers dans lesquels les niveaux de titrant correspondent aux bornes des quatre intervalles trouvés. On répète la même procédure pour ces trois béchers. Finalement, pour mieux définir la courbe entre les deux points où se produit la cassure ou le changement de pente, on peut utiliser le septième bécher.

2. Détermination de la valeur au bleu

La valeur au bleu à l'aide du spectrophotomètre UV/visible, correspond à la concentration de bleu de méthylène où se présente le premier changement de la pente dans la courbe de titration (Fig. 3). Cette concentration du bleu correspond au point où tout le solide a épuisé sa capacité d'adsorption du fait que le remplacement entre les cations d'argile facilement échangeables et les cations libérés par le bleu de méthylène pendant sa décomposition dans l'eau a été complété. De plus, ce point devrait correspondre à l'état final de l'essai du papier filtre (Hang et Brindley, 1970).

On a remarqué la présence d'un petit film bleu sur la surface de l'eau même après la centrifugation, pendant les nombreux essais effectués. Il faut faire bien attention de ne pas prélever ce film. Ce film influence les valeurs et la qualité des résultats.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

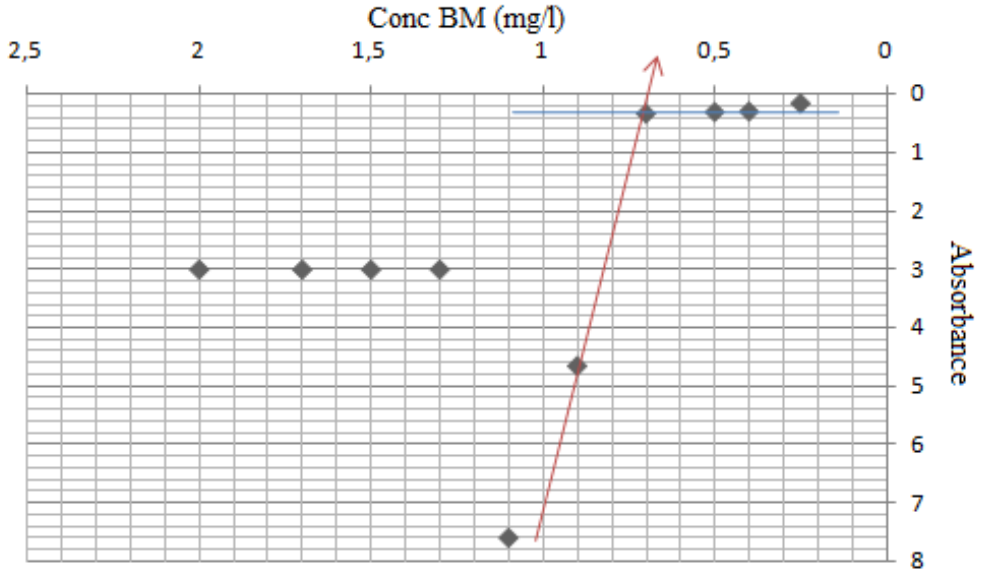


FIG3. DETERMINATION DE LA VALEUR AU BLEU DE METHYLENE – METHODE SPECTROMETRE

Il est aussi possible de voir que la courbe d'adsorption sur la figure 2 se déplace vers la droite lorsque le volume du bleu augmente. Il a également été possible qu'à l'aide des valeurs au bleu et d'un facteur de conversion de calculer la surface spécifique :

$$S_s = [V_{BM}/M_{sol}][m_{MB}\,(A_v/373.91)A_{BM}]\ (m^2/g)\ (1)$$

Où : V_{BM} : quantité de bleu de méthylène adsorbé (ml). M_{sol} : masse sèche de la prise d'essai (g). m_{MB} : teneur en bleu de la solution de titrage (g/ml). A_v : nombre d'Avogadro (6.02 x 10 atomes/mol). A_{BM} : aire couverte par une molécule de bleu de méthylène (130 $Å^2$) et le poids moléculaire du bleu de méthylène (373.91). Elle est de l'ordre de 27.3 m^2/g.

Cinétique d'élimination

Dans cette étape, on va détermine :

- Le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre ou de saturation du support (adsorbant).
- L'application des modèles cinétiques simples, en l'occurrence, ceux de Langmuir et de Freundlich, dans le but d'évaluer la capacité maximale d'adsorption.
- La cinétique d'adsorption qui nous permettra de déterminer d'une part, les constantes de vitesse d'adsorption et d'autre part, les constantes de diffusion intra particulaires du colorant.

Cette étude est nécessaire pour tenter de mieux comprendre les mécanismes régissant l'adsorption.

1. Étude du temps de contact

L'étude de l'adsorption du bleu de méthylène, implique de toute évidence la détermination du temps de contact, temps qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

état de saturation du support par le substrat. Dans les deux cas, la procédure expérimentale suivie est simple et consiste à mettre en contact, séparément, 10 g/l de bleu méthylène avec une masse de boue liquide à 10 g/100 ml.

L'analyse par spectrophotomètre UV/Visible permettra de déterminer les concentrations résiduelles de chaque substrat, lors des prélèvements effectués à différents temps de réaction. Ainsi la détermination du temps d'équilibre, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption qui sont essentielles pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption (Fig. 3).

Les résultats obtenus à l'issue de ces expériences ont montré que, le temps de contact est de 5 minutes et correspond à une élimination quasi totale de ce colorant (Fig. 4). Ce qui montre que la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur la boue est très rapide, donc, une forte affinité (ou fortes interactions de Van Der Waal) de ce substrat pour ce support. D'ailleurs ce fait est très bien perçu sur la figure 3 où le taux d'adsorption maximum est rapidement atteint pour devenir ensuite constant par la formation d'un palier.

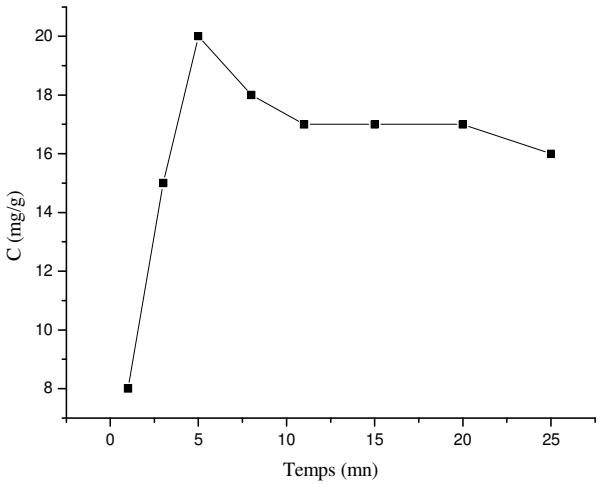


FIG4. CINETIQUE D'ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE

2. Influence de la concentration initiale

La figure 5 montre l'influence de la concentration initiale du bleu de méthylène sur la capacité d'adsorption (la masse du support étant fixe). On constate que celle-ci croît en même temps que la concentration pour les deux substrats. On a remarqué la formation de paliers, qui indique la formation de monocouches et une saturation rapide du support suite à une meilleure diffusion des molécules du bleu de méthylène vers les sites d'adsorption qui sont encore libres.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

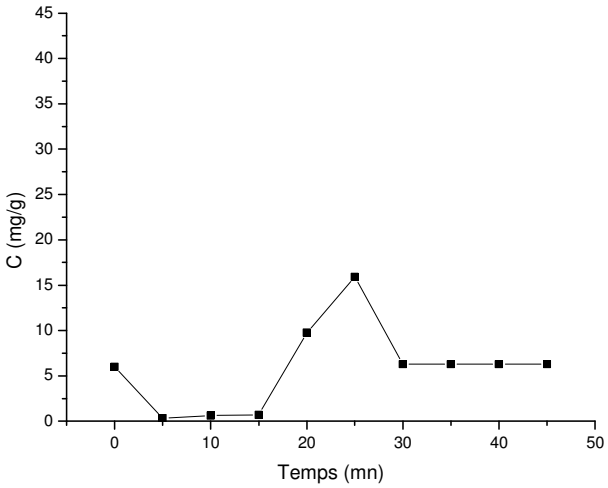


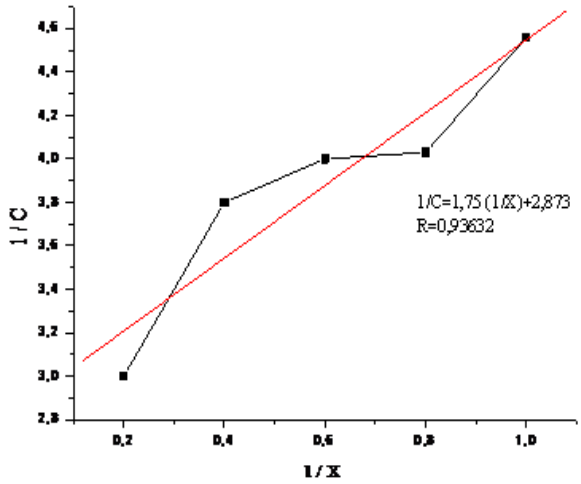
FIG5. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE EN BLEU DE METHYLENE

3. Étude des adsorptions isothermes

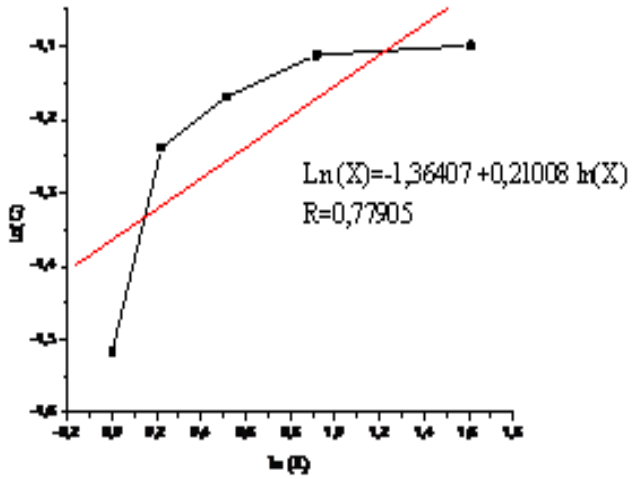
Les adsorptions isothermes jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. Elles sont obtenues d'abord, par la connaissance du temps de contact et ensuite, par la représentation graphique de C = f (X) où C et X sont respectivement la quantité de colorant adsorbé par g d'adsorbant et la concentration à l'équilibre des deux colorants (Fig. 6).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760



a)Modèle Langmuir



b) Modèle Freundlich

FIG6. MODELE LINEAIRE POUR LE BLEU DE METHYLENE

Les allures obtenues montrent que le processus d'adsorption pourrait se produire particulièrement en monocouche. Les principaux paramètres, caractérisant chaque modèle, sont résumés dans la table 4.

Modèles	Langmuir	Freundlich
Equation	$C_e=(C_0aX_e)/(1+aX_e)$ $1/C_e$ $=(1+aX_e)/(C_0aX_e)$ $= (1/ C_0aX_e)+(1/ C_0)$ (2)	$C_e = kX_e^{1/n}$ $\ln C_e= \ln k+(1/n) \ln X_e$ (3)
a ($L.mg^{-1}$)	0.58	/
n et k_f (mg/g)	/	n =4.8 et k_f =3.912

TABLE 4. PARAMETRES A, N ET K_F D'ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

D'après les résultats obtenus, on peut déduire que le bleu de méthylène est celui qui le mieux décrit par le modèle de Langmuir. La théorie de Langmuir (1918), a permis de constater que la réaction est réversible, c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption (Krauskopf et Bird, 1995).

Il est intéressant de noter que, indépendamment des concentrations initiales utilisées du substrat, celui possédant la structure cationique, donc la plus acide, s'adsorbe plus facilement. L'adsorption initiale peut avoir lieu après une collision entre les cellules et le substratum. La nature du substratum peut être de type, agrégats bactériens présents dans la boue ou de type, matériel organique ou inorganique.

L'adsorption des déchets solides est principalement adsorbés à la matière organique associée au solide. La sorption au sol, sédiment ou solides n'est pas toujours linaire avec la concentration des composés, et varie considérablement avec le type de matrice solide. Schulten et al., (2001) ont démontré que la complexation de di-éthylphthalate peut être biphasique, si les concentrations de DEP sont faibles, l'adsorption se fait à l'intérieur des vides des structures humiques, et quand les concentrations augmentent, l'adsorption se fait à la surface externe de ces structures humiques. Marttinen et al., (2003) ont considéré l'adsorption comme un facteur réduisant leur biodisponibilité à la biodégradation microbienne.

Désorption

Les expériences conduites ont pour but de tester le degré de solidité de rétention du colorant bleu de méthylène sur la boue.

Après que le bleu de méthylène ait été fixé sur la boue, pour une durée de 5 minutes, nous avons remis en contact la même quantité de support avec de l'eau distillée et de l'eau acidulée (ajustée à un pH = 4.1). Des prélèvements ont été analysés par spectrophotomètre UV/visible à différents temps de réaction.

Les résultats obtenus ont montré qu'aucune désorption significative ne s'est produite durant cette période (5 minutes). Les quantités du colorant mesuré sont extrêmement faibles, confirmant ainsi, que le processus de rétention ne procède pas par une réaction d'échange et que le bleu de méthylène est solidement retenu sur ce support.

À citer, que la cinétique plus lente de la désorption par rapport à l'adsorption entraîne une irréversibilité apparente de l'adsorption qui se traduit par un effet d'hystérésis. La réversibilité étant fonction de la liaison créée, cet effet s'explique par le fait que, plus le temps de contact est long, plus la rétention entre le sorbat et le sorbant est intense (compléxation de surface) et donc l'adsorption plus difficile à détruire. Ainsi, lorsque le temps de contact est long, le phénomène d'hystérésis est plus marqué.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Conclusion

L'approche utilisée pour l'étude de l'adsorption du colorant du bleu de méthylène est très particulière du fait de la composition microbienne du support utilisé. En effet, l'étude a montré l'influence de divers paramètres étudiés en vue d'améliorer et de mieux comprendre le processus d'adsorption qui se caractérise essentiellement par un effet positif sur la cinétique d'adsorption pour la masse du support. Notons que ce dernier paramètre, pourrait être alors considéré, comme un indicateur précieux quant à la nature du processus d'adsorption du colorant due essentiellement à sa grande surface spécifique.

Les résultats obtenus, ont montré que le bleu de méthylène présente une meilleure affinité vis-à-vis de la boue. Également, il a été montré que l'équilibre d'adsorption de ce système est convenablement décrit par le modèle de Langmuir.

Ce qui pourrait donc, nous amener à penser, que la structure de la molécule peut jouer un rôle important dans ce processus. En effet, on a constaté que le colorant cationique bleu de méthylène s'adsorbe plus facilement. Cette étude a montré l'existence d'un potentiel remarquable de la boue, utilisée sans traitement préalable, à adsorber le bleu de méthylène.

Références :

Ademe E. (2001), Les boues d'épuration municipales et leur utilisation en agriculture. *Paris, France: Dossier documentaire*.

Aksu Z. (2001), *Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modelling*, Biochemical Engineering Journal 7(1): 79-84.

Crini G. (2005), *Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment*, Progress in polymer science 30(1): 38-70.

Feix I., Wiart J. (1995), *Les micropolluants organiques dans les boues résiduaires de stations d'épuration urbaines*, ADEME, Angers, 191.

Marzal P., Seco A., Gabaldon C., Ferrer J. (1996), *Cadmium and zinc adsorption onto activated carbon: influence of temperature, pH and metal/carbon ratio*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology 66(3): 279-285.

Gulnaz O., Kaya A., Matyar F., Arikan B. (2004), Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge. *Journal of hazardous materials 108*(3): 183-188.

Hang P. T., Brindley G. W. (1970), *Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII),* Clays and clay minerals 18(4): 203-212.

Inoue S., Sawayama S., Ogi, T., Yokoyama S. Y. (1996), *Organic composition of liquidized sewage sludge*, Biomass and Bioenergy 10(1): 37-40.

Jarde E., Mansuy L., Faure P. (2003), *Characterization of the macromolecular organic content of sewage sludges by thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography–mass spectrometer (THM-GC/MS)*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 68: 331-350.

Juang R. S., Wu F. C., Tseng R. L. (1997), *The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions*, Environmental Technology 18(5): 525-531.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Kitamura S., Shirakashi T., Kuriyama M. (1986), *Camparison of mucilage polysaccharides extracted from sewage activated sludge*, Journal of Fermentation Technology 64(1): 51-56.

Klöpffer W. (1996), *Environmental hazard assessment of chemicals and products. Part V. Anthropogenic chemicals in sewage sludge,* Chemosphere 33(6): 1067-1081.

Langmuir I. (1918), *The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,* Journal of the American Chemical society 40(9): 1361-1403.

Lopez F. A., Perez C., Sainz E., Alonso M. (1995), *Adsorption of Pb2+ on blast furnace sludge,* Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology 62(2): 200-206.

Nassar M. M., El□Geundi M. S. (1991), *Comparative cost of colour removal from textile effluents using natural adsorbents,* Journal of Chemical Technology & Biotechnology 50(2): 257-264.

Marttinen S. K., Kettunen R. H., Rintala, J. A. (2003), *Occurrence and removal of organic pollutants in sewages and landfill leachates*, Science of the total environment 301(1-3): 1-12.

Marttinen S. K., Kettunen R. H., Sormunen K. M., Rintala J. A. (2003), *Removal of bis (2-ethylhexyl) phthalate at a sewage treatment plant, Water research 37*(6): 1385-1393.

O'Neill C., Hawkes F. R., Hawkes D. L., Lourenço N. D., Pinheiro H. M., Delée W. (1999), *Colour in textile effluents–sources, measurement, discharge consents and simulation: a review*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology 74(11): 1009-1018.

Peternele W. S., Winkler-Hechenleitner A. A., Pineda E. A. G. (1999), *Adsorption of Cd (II) and Pb (II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse*, Bioresource Technology 68(1): 95-100.

Pol L. H., de Castro Lopes S. I., Lettinga G., Lens P. N. L. (2004), *Anaerobic sludge granulation,* Water Research 38(6): 1376-1389.

Ramakrishna K. R., Viraraghavan T. (1997), *Dye removal using low cost adsorbents*, Water science and technology 36(2-3): 189-196.

Schulten H. R., Thomsen M., Carlsen L. (2001), *Humic complexes of diethyl phthalate: molecular modelling of the sorption process,* Chemosphere 45(3): 357-369.

Singh K. P., Mohan D., Sinha S., Dalwani R. (2004), *Impact assessment of treated/untreated wastewater toxicants discharged by sewage treatment plants on health, agricultural, and environmental quality in the wastewater disposal area,* Chemosphere 55(2): 227-255.

Streat M., Patrick J. W., Perez M. C. (1995). *Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons,* Water Research 29(2): 467-472.

Waranusantigul P., Pokethitiyook P., Kruatrachue M., Upatham E. S. (2003), *Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (Spirodela polyrrhiza),* Environmental pollution 125(3): 385-392.

Werther J., Ogada T. (1999), *Sewage sludge combustion*, Progress in energy and combustion science 25(1): 55-116.

Yatome C., Ogawa T., Itoh K., Sugiyama A., Idaka E. (1987), *Degradation of azo dyes by cell□free extract from Aeromonas hydrophila var. 24B,* Journal of the Society of Dyers and Colourists 103(11): 395-398.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

THERMODYNAMIC ASSESMENT OF IRON-BASED COMPOUND IN SYSTEM Fe-Pu

Anhar Miloudi,
Doctorante, Faculté des sciences de la Matière, Département de Physique,
Laboratoire des études physico-chimiques des matériaux
Université Batna 1, Batna, Algérie
e-mail: rinadalkawther43@gmail.com

Fouzia Adjadj
Professeur, Faculté des sciences de la Matière, Département de Physique,
Laboratoire des études physico-chimiques des matériaux
Université Batna 1, Batna, Algérie
e-mail: fouzia.adjadj.2009@gmail.com

Abstract:

This study is devoted to the thermodynamic evaluation of the binary phase diagrams of the Fe-Pu system.

The work consists in calculating the free enthalpies relating to the binary iron- Plutonium alloy on the basis of thermodynamic data noted.

This calculation establishes the phase diagram using the Redlich-Kister polynomial, as a mathematical model for the development of Gibbs free enthalpy.

To finalize our modeling and draw our phase diagrams, we chose the PANDAT program to produce a data file (TDB) from the excess quantities of the liquid phase and the quantities of formation of the defined compounds calculated by BATNABIN software.

Key words: Fe-Pu system, CALPHAD, binary system, phase diagram.

Introduction:

The properties of actinides are typical of metals these are all soft materials with silvery reflections, but quickly tarnish in the open.

All actinides are pyrophoric, especially when they divided, that is, they ignite spontaneously in the open.

Several intermediate compounds of the Fe-Pu system are known [1].

The purpose of this work is to treat the binary system Fe-Pu and to calculat the enthalpy formation of the defined compounds and the excess enthalpy of the liquid phase of the system using the CALPHAD method[2].

Problematic:

The calculation of phase diagrams reduce the effort required to determine equilibrium conditions in a multicomponent systems and the CALPHAD [2] method is based on minimizing the Gibbs energy of the system.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

This file makes it possible to obtain the Fe-Pu phase diagrams and to define the existing phases from the liquid state to the solid state. The temperatures and the compositions of the invariants are determined.

Materials and methods:

The thermodynamic optimization of the Gibbs energy parameters is an application of the CALPHAD [2] with a computer program developed by Djaballah [3].

To finalize our modeling and plot our phase diagrams, we chose the PANDAT program to create a data file (TDB) specific to each system from the excess quantities of the liquid phase and the formation quantities of the compounds defined already and calculated by BATNABIN program [3].

For this optimization, the phase diagram revised [4,5] is presented figure 1. The experimental information used in the calculations are isothermal equilibrium points (x, T) extracted from this diagram.

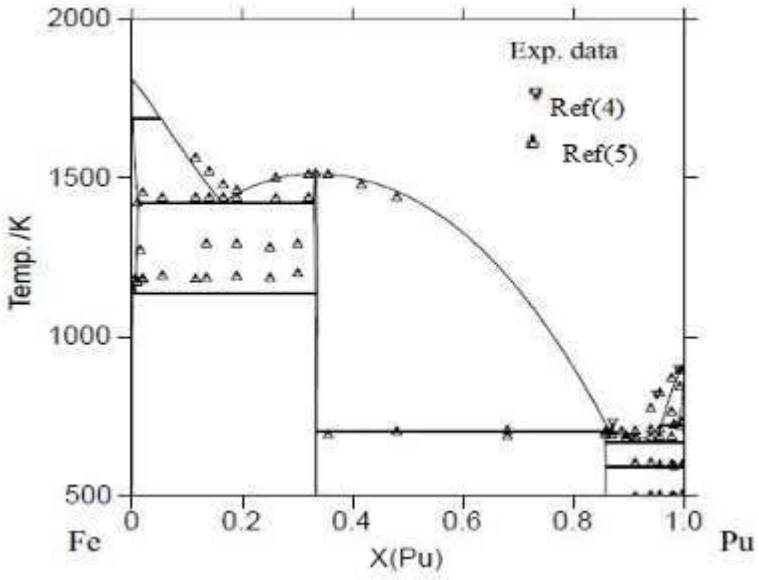


Fig1. Phase diagram Fe-Pu

Results and discussions:

The thermodynamic functions of the liquid phase and the compounds defined after the development of the excess free enthalpy of the liquid phase up to order 0 according to the Redlich-Kister model to obtain a better restitution of the phase diagram are represented in table 1. The Fe-Pu phase diagram calculated is shown in figure 2.

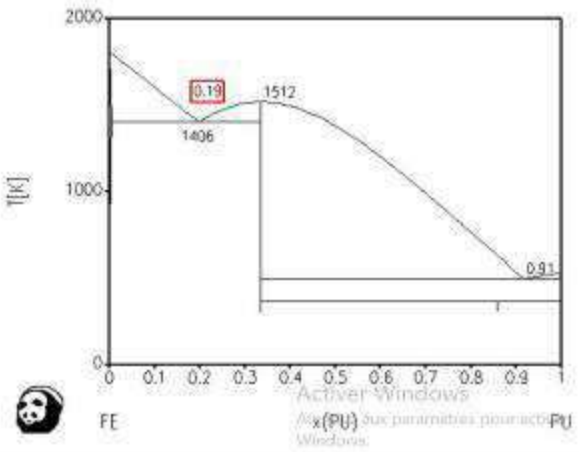
Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Table 1. Optimized thermodynamic parameters of the La-Si binary system (this work)

phases	parameters
liquide	L_0^{liqid}=-4573-1.754*T
Fe_2Pu	G_{Fe2Pu} =223-8.389*T
$FePu_6$	G_{FePu6} =-13234+34.538*T

Fig2. Phase diagram of Fe-Pu calculated



Conclusion:

A thermodynamic database on a U-Pu-Zr-Np-Am-Fe alloy system was constructed using available various experimental data.

The binary system Fe-Pu was thermodynamically modeled and the phase diagram corresponding to this system was established.

References:

[1] **H.OKamoto. (1993),** *Phase Diagrams of Binary Iron Alloys", H.Okamoto (ed.),Materials Information Soc.;Materials Park,Ohio(1993).*

[2] **CALPHAD (1970),** Kaufiman,Lanry ,Bzrnistein, Harold .Computer Calculationof Phase diagrams, With spicial reference to refractory metals.(1970) .

[3] **Djaballah Y. (2005)**, Modélisation des solutions liquides et solides non stœchiométriques des Alliages binaires et ternaires, Thèse de Doctorat, Université de Batna.

[4] **P.G.Mardon et all** (1957), P.G.Mardon, M .A.Haines,J.H.Pearce, M .B.Waldron *;J.Inst.Met.86(1975)166.*

[5] **D. Ofet ET ALL**(1985), L.J.Wittenberg , Trans,ASM 57.916.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

DEPOLLUTION DES EAUX CONTAMINEES PAR LES METAUX LOURDS EN UTILISANT LES MEMBRANES LIQUIDES EMULSIONNEES APPLICATION : IONS DE NICKEL.

DJABER Selma
1, Doctorante, *Université Mohamed Chérif Messaadia - Souk-Ahras, Faculté des Sciences et de la Technologie, Département de Sciences de la matière, Laboratoire de sciences et techniques de l'eau et de l'environnement « LSTEE »,* e-mail: djabers669@gmail.com.

BOURANENE Saliha
2,*Professeur (directrice de thèse),Université Mohamed Chérif Messaadia - Souk-Ahras, Faculté des Sciences et de la Technologie, Département de Génie des Procédés, Laboratoire de sciences et techniques de l'eau et de l'environnement « LSTEE »,* e-mail: saliha.bouranene@univ-soukahras.dz.

BOUACHRINE Souhaila
3,Doctorante, *Université Mohamed Chérif Messaadia - Souk-Ahras, Faculté des Sciences et de la Technologie, Département de Sciences de la matière, Laboratoire de sciences et techniques de l'eau et de l'environnement « LSTEE »,* e-mail: souheila_bouacherine@yahoo.com.

Résumé:

Ce travail a pour objectif d'optimiser la préparation des émulsions E/H afin de les utiliser pour l'élimination des métaux lourds présents dans un milieu aqueux par le processus d'extraction par membrane liquide émulsionnée (MLE).

Les résultats obtenus montrent qu'une émulsion E/H contenant une phase aqueuse de l'acide chlorhydrique (HCl), un tensioactif (Span 80), un extractant (TEA), et de kérosène comme diluant est capable d'extraire 400 ppm de la matière polluante (les ions de Nickel) avec un rendement d'extraction de 94.7% dans les 5 premières minutes .

Mots clés : Membrane liquide émulsionnée, Emulsion E/H, Extraction, Métaux lourds, Nickel.

Introduction:

La pollution des eaux par des matières diverses, organiques et inorganiques telles que : les colorants, les métaux lourds et d'autres substances toxiques est devenue un problème mondial et un réel danger pour la flore et la faune aquatiques et cause de sérieux problèmes à l'humanité. La réduction de la teneur de ces polluants toxiques est extrêmement important en terme de protection des milieux naturels et d'amélioration de la qualité des eaux.

Materiel et méthodes:

La phase aqueuse interne est une solution alcaline de HCl. La phase organique utilisée a été obtenue par la dissolution des quantités adéquates de tensioactif (Span 80) et l'extractant

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

(TEA) dans dele kérosène sous une agitation modérée à l'aide d'un barreau magnétique. L'émulsion E/H est préparée par l'agitation d'un volume de la phase aqueuse interne avec un autre volume de la phase organique à une très grande vitesse à l'aide de l'homogénéiseur pendant un temps fixe.

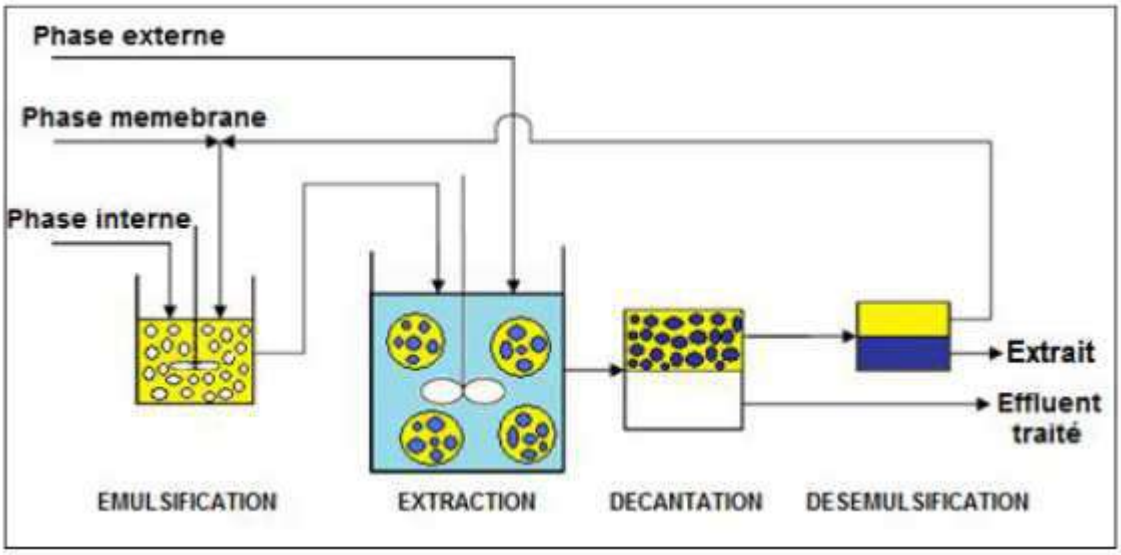


Figure .1 : Montage expérimental

Résultats et discussions :

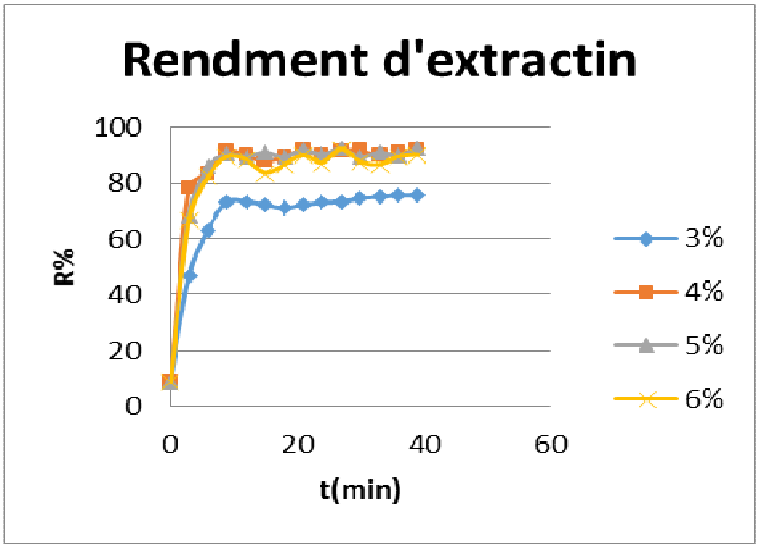


Figure .2 : Effet de la concentration de Span 80 sur l'extraction des ions de Nickel.

D'après ces résultats, on peut dire que l'augmentation de la concentration de tensioactif est favorable pour la stabilité de l'émulsion, puisque l'agent tensioactif joue le rôle d'une barrière

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

protectrice entre la phase externe et la phase interne, donc favorable pour le rendement d'extraction des ions de Nickel. Pour une dose de 3%, l'émulsion est fragile et la quantité de tensioactif est insuffisante pour entourer toute la phase aqueuse interne. **Shokri, A .(2020).**

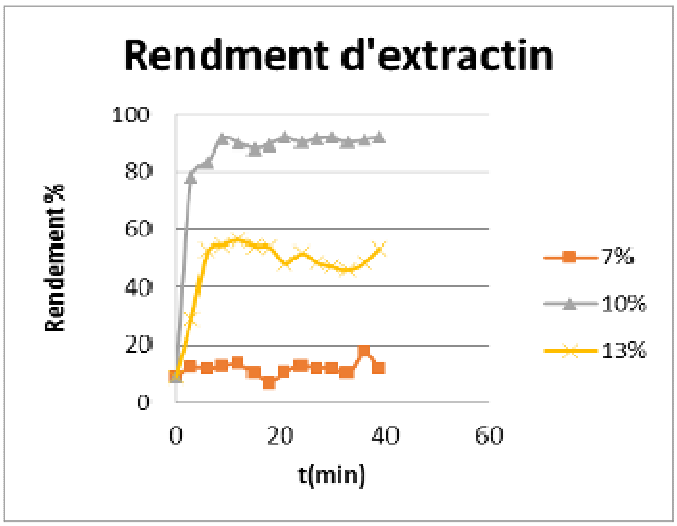


Figure .3 : Effet de la concentration d'extractant sur l'extraction des ions de Nickel.

Les résultats illustrés sur la figure.2 montrent que le rendement de traitement augmente jusqu'à Le pourcentage optimal d'extractant 10 % (en masse) correspondant à une membrane stable qui permet une efficacité d'extraction de 94.7%.

L'extraction est diminue par la suite Ceci peut être lié à la viscosité élevée de la membrane, ce qui rend difficile le transfert du soluté à travers la membrane **Zabat, N. (2017)** ,**W. Peng, H. (2012)**.

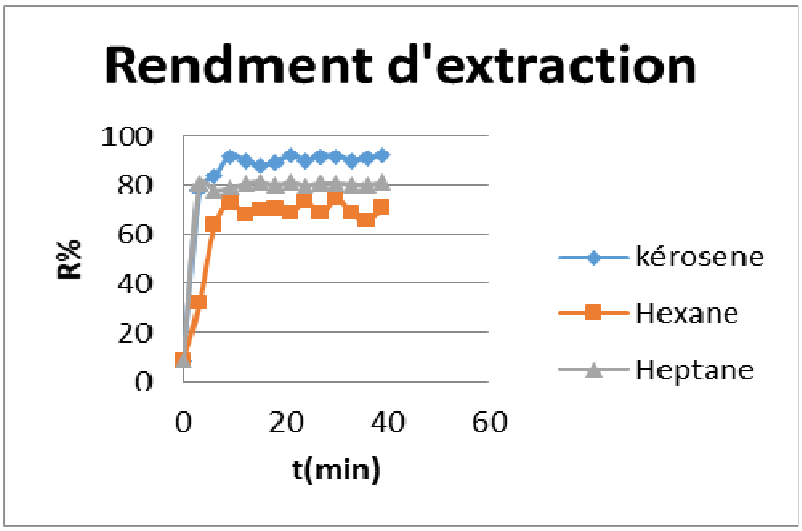


Figure .4 : Effet de type de diluant sur l'extraction des ions de Nickel.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Dans cette étude, le comportement d'extraction est dû à des viscosités de n-hexane (0,200 mPa s) et de n-heptane (0,387 mPa s) qui sont plus faibles que celle du kérosène (1,383 mPa s). De plus, les valeurs des densités des diluants (0,66 pour le n- hexane, 0,70 pour le n-heptane et 0,78 pour le kérosène) sont dans le même ordre que celui du rendement d'extraction . **Sarah, C. (2015) .**

Conclusion :

La technique les membranes liquides émulsionnée est une méthode très efficace pour l'extraction des ions métalliques (ions de Nickel) en donna un rendement très élevé avec une cinétique très rapide.

Le choix des composants de la membrane joue un rôle primordial dans la détermination de l'efficacité de l'émulsion.

Références :

Shokri, A .(2020) ,Water decolorization using waste cooking oil: An optimized green emulsion liquid membrane by RSM. Journal of Water Process Engineering.

Sarah, C. (2015) , Enlèvement des polluants émergents dans l'eau par membrane liquide émulsionnée (Doctoral dissertation, Université Badji Mokhtar).

W. Peng, H. (2012) ,The Application Of Emulsion Liquid Membrane Process And Heat-Induced Demulsification For Removal Of Pyridine From Aqueous Solutions, Desalination .

Zabat, N. (2017) , Removal of lead by complexation using a heteropolyanion and extraction of formed complex by emulsified liquid membrane. Journal of environmental chemical engineering.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

ÉLIMINATION DE L'ÉTHANOL ET DE PHÉNOL PAR LES ZÉOLITHES SYNTHÉTIQUES

Amina Mezouagh,
Enseignante (MCB), Département de génie des Procédés, Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement et de la Valorisation, Mostaganem, Algérie.

Zahira Mohamed sghir ,
Enseignante (MAA), Département de génie des Procédés, Laboratoire de Structure, Développement et Applications des Matériaux Moléculaires, Mostaganem, Algérie.

Ahmed Feddag
Enseignant (Pr), Département de génie des Procédés, Laboratoire de Structure, Développement et Applications des Matériaux Moléculaires, Mostaganem, Algérie.

Résumé :

Les eaux des rejets des unités industrielles contiennent souvent des quantités de divers composés organiques (Méthanol, Ethanol, Phénol, Hydrocarbures, etc.). L'utilisation de composés organiques est essentielle dans de nombreuses branches et applications de l'industrie. Cette pratique pose problème en raison de leur toxicité parfois élevée pour l'homme et l'environnement, des limites extrêmement strictes doivent être fixées et respectées quant aux concentrations de composés organiques dans les eaux polluées. Les zéolithes constituent une grande famille de composés minéraux ; ils présentent un effet de tamis moléculaire remarquable, grâce à la dimension régulière de leurs pores qui excluent ainsi toute molécule dont le diamètre est supérieur à celui des pores. L'objectif de ce travail est la récupération d'un tamis moléculaire (zéolithes 4A) précédemment utilisé pour les fins de séchage, pour une valorisation d'un déchet industriel et le constat du comportement d'adsorption des composés organiques (éthanol et phénol). Une étude expérimentale a été réalisée pour l'élimination du méthanol et de l'éthénol souvent présents dans les déchets industriels par ce tamis moléculaire récupéré (poudre et grain). Les expériences sont réalisées en système discontinu (batch). L'influence de plusieurs paramètres tels que le temps de contact, la granulométrie et la masse de l'adsorbant sur le taux d'adsorption sera présentée.

Mots clés : Dépollution, Zéolite, Composés Organiques.

1. Introduction :

La qualité de l'eau qu'elle soit destinée à la consommation humaine, à l'irrigation ou tout simplement rejetée dans la nature, vers les rivières, les océans ou le sol, est devenue un problème capital et un souci majeur pour les pouvoirs publics, les instances et organismes nationaux et internationaux, etc. Ceci a donc stimulé et encouragé l'amélioration des techniques de dépollution existantes et le développement de nouveaux procédés, permettant de satisfaire et de se conformer aux normes internationales de plus en plus restrictives.

L'importance qu'on attache aujourd'hui de plus en plus à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître. A ce propos, de nombreux procédés de traitement des eaux résiduaires ont été développés, Elles sont différentes les unes par rapport aux

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

autres et incluent à titre d'illustration l'adsorption, l'électrolyse, la solubilisation, la flottation, la précipitation, les échanges d'ions, etc.

Parmi ces techniques l'adsorption qui est l'objet de cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles. Par exemple, elle s'est avérée très simple et efficace pour l'élimination de certains composés organiques volatils véhiculés par certains effluents industriels. L'utilisation des zéolithes s'est imposée dans un grand nombre de technique faisant appel à l'adsorption dans la purification des gaz et dans la catalyse hétérogène [1].

Les deux fonctions principales des zéolithes sont :

a. L'échange d'ions

Les zéolites peuvent échanger leurs cations libres (Na^+, K^+, $Ca^{2+,}$ Mg^{2+}) contre des métaux lourds, des ions d'ammonium, des radio-isotopes ou d'autres cations [2,3].

b. Adsorption

Les zéolites adsorbent des combinaisons micromoléculaires (comme les hydrocarbures, le dioxyde de souffre et les oxydes d'azote) mais aussi les mycotoxines.

Elles agissent également comme tamis moléculaire et adsorbent des gaz et des molécules de certaine taille [4,5].

2. Partie experimental:

L'objectif de la partie expérimentale consiste en l'évaluation de l'élimination de l'éthanol et du phénol, à partir des solutions synthétiques dont la concentration est de 281mg/L, par la zéolithe 4A usée. Le procédé est réalisé en système discontinu (batch).

2.1. Appareillages

- Diffractomètre de rayon X.
- Chromatographie en Phase Gaz (CPG).

2.2. La zéolithe utilisée

La zéolithe examinée dans ce travail est un tamis moléculaire de type 4A-DG MOLSIV™ (zéolithe de topologie LTA « Linde Type A ») déjà utilisé pour des fins de séchage de gaz naturel dans le procédé de liquéfaction de gaz. Cette zéolithe est de forme géométrique trilobique (Bâtonnets), avec un diamètre des particules égal à 3.2 mm, et le diamètre nominal du pore 4A° [6,7].

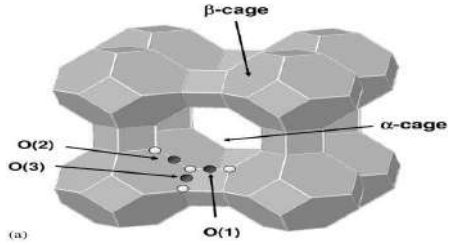


Fig1. Schéma de la cage de zéolithe A.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

2.3. Caractérisation de zéolithe

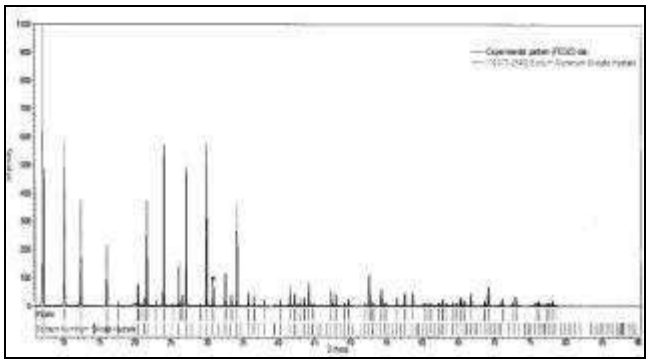


Fig2. Diffractogramme des rayons X de la zéolithe 4A usagée.

Discussion

L'analyse par diffraction des rayons X de solide montre un diffractogramme (Figure 2). En accord avec celui donné dans la monographie de Olson [8,9] et présente des raies très intenses. Ce qui signifie que le produit est très pur le degré de cristallisation, évalué à partir des diagrammes de diffraction des rayons X, est au alentour de 96,68 %.

3. Résultats et discussion

3.1. Effet de temps de contacte sur l'élimination de l'éthanol et de phénol

3.1.a. Ethanol

Table 1. Quantité d'éthanol adsorbé sur la zéolithe 4A poudre et grain en système discontinu.

Temps (h)	La 4A poudre		La 4A grain	
	C (mg/L)	R (%)	C (mg/L)	R (%)
0	281	-	281	-
0.30	265.56	5.49	274.28	2.39
1	239.05	14.93	262.40	6.62
2	220.89	21.39	239.05	14.93
3	197.74	29.63	234.28	16.63
4	197.40	29.75	235.45	16.21
6	197.32	29.78	236.41	15.87
8	198.72	29.28	234.58	16.52

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

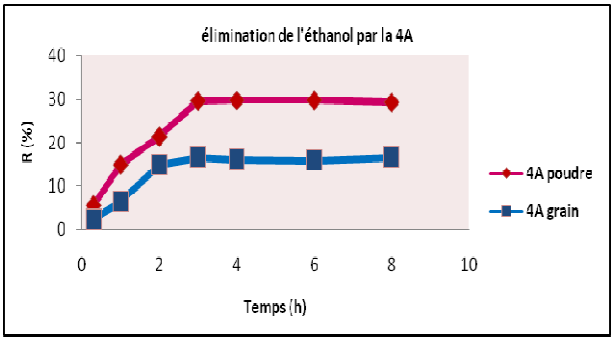


Fig 3. Effet du temps sur l'adsorption d'éthanol par la zéolithe 4A poudre et grain.

Les résultats obtenus montrent l'évolution de la teneur résiduelle de l'éthanol en fonction du temps de contact. Ils montrent que la durée de contact zéolithe/solution influe notablement sur les rendements d'élimination de l'éthanol.

On constate d'après la figure 3 que le taux d'élimination de l'éthanol par la zéolithe 4A augmente avec le temps de contact jusqu'à obtention d'un palier de saturation à partir de 3h avec des taux d'élimination de 29.63 % pour la 4A poudre et 16.63 % pour la 4A grain. Ces pourcentages ne changent presque pas montrant que l'interaction adsorbant- adsorbat a atteint l'équilibre.

Ces résultats montrent des différences plus ou moins marquées, selon la granulométrie de l'adsorbant (grain, poudre) entre les capacités d'adsorption d'éthanol.

3.1.b. Phénol

Table 2. Quantité du phénol adsorbé sur la zéolithe 4A poudre et grain en système discontinu.

Temps (h)	La 4A poudre		La 4A grain	
	C (mg/L)	R (%)	C (mg/L)	R (%)
0	281	-	281	-
0.30	269.28	4.17	274.93	2.16
1	254.28	9.51	262.99	6.41
2	244.30	13.06	257.14	8.49
3	243.77	13.25	255.82	8.96
4	244.83	12.87	251.66	10.44
6	243.82	13.23	252.31	10.21
8	245.06	12.79	252.84	10.02

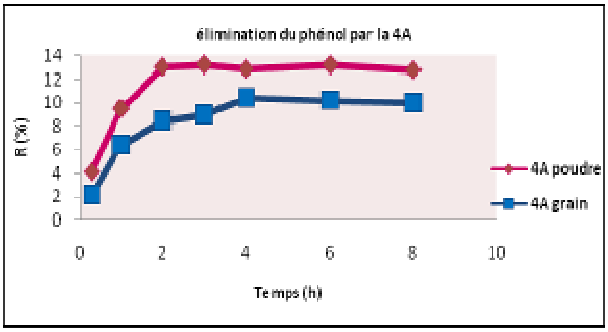


Fig4. Effet du temps sur l'adsorption du phénol par la zéolithe 4A poudre et grain.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

D'après ces résultats, on remarque que le taux d'élimination du phénol par la zéolithe 4A augmente avec le temps de contact jusqu'à obtention d'un palier de saturation au bout de 2h pour la 4A poudre et de 4h pour la 4A grain, avec des taux d'élimination de 13.06%, 10.44% de la 4A poudre et grain respectivement. On constate aussi que ces valeurs sont nettement inférieures à celles obtenues dans le cas de l'éthanol.

3.2. Effet de la masse de zéolithe 4A (poudre et grains) sur le taux d'élimination de l'éthanol et du phénol

3.2.a. Ethanol

Table 3. Effet de la masse de 4A poudre et grain sur l'élimination d'éthanol en système discontinu.

masse de 4A (g)	La 4A poudre		La 4A grain	
	C (mg/L)	R (%)	C (mg/L)	R (%)
0.5	251.41	10.53	271.21	3.48
1	220.89	21.39	239.05	14.93
1.5	191.22	31.95	229 .50	18.33
2	187.17	33.39	211.58	24.70
2.5	184.55	34.32	199.19	29.07
3	184.57	34.32	199.40	29.04

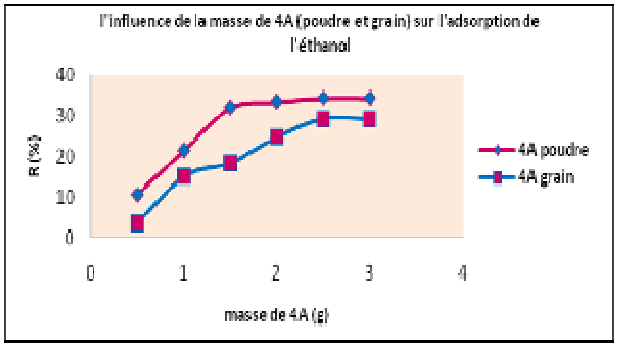


Fig5. Effet de masse de 4A poudre et grain sur le taux d'élimination d'éthanol.

Les résultats obtenus apparaissant sur les courbes de figure 5 montrent l'évolution de la teneur résiduelle de l'éthanol en fonction de la masse de zéolithe 4A.

L'allure des courbes montre une croissance rapide du taux d'élimination d'éthanol pour une masse de zéolithe comprise de 0.5g et 2.5g et atteint une valeur presque constante au delà d'une masse de 2.5g de 4A qui correspond à un taux d'élimination de 34.32% pour la 4A poudre et 29% pour la 4A grain.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

3.2.b. Phénol

Table 4. Effet de la masse de zéolithe 4A poudre et grain sur l'élimination du phénol.

masse de 4A (g)	La 4A poudre		La 4A grain	
	C (mg/L)	R (%)	C (mg/L)	R (%)
0.5	260	7.47	270.71	3.66
1	244.29	13.06	257.14	8.49
1.5	208.57	25.77	243.57	13.32
2	205	27.05	229.28	18.40
2.5	204.28	27.3	224.28	20.18
3	202.86	27.81	223.57	20.44

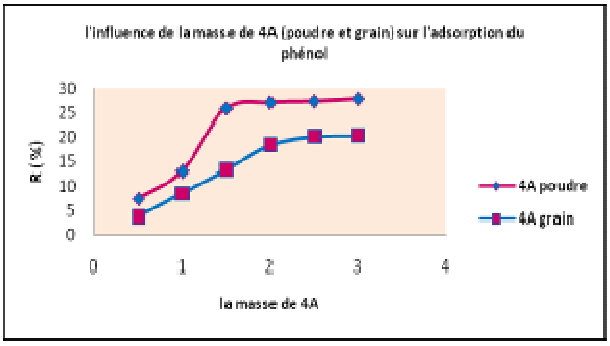


Fig6. Effet de la masse de zéolithe 4A (grain et poudre) sur l'élimination du phénol.

Les courbes de la figure 6 montrent qu'une augmentation de la masse de l'adsorbant cause une augmentation du taux d'élimination de l'adsorbat on observe pour des petites quantités de zéolithe de l'ordre 0.5g et 1g une légère augmentation du taux d'élimination du phénol un écart très important est observé entre 1g et 3g pour se stabiliser aux alentours de 27% pour la 4A poudre à partir d'une masse de 2g. Cette valeur est nettement supérieure à celle obtenue pour la 4A grain où l'équilibre est atteint pour une dose de zéolithe de 2.5g avec un taux d'adsorption 20.18%.

Conclusion

D'après les résultats obtenus, nous avons constaté que l'éthanol est plus adsorbé que le phénol, la capacité d'adsorption d'éthanol est supérieure à celle du phénol.

La zéolithe 4A usée utilisée sous forme de poudre présente une meilleure capacité d'adsorption par rapport à la 4A usée sous forme de grain. Le taux d'élimination de ces composés organiques augmente avec le temps de contact et la masse de l'adsorbant jusqu'à l'obtention de l'équilibre.

Cette étude a permis de montrer qu'un matériau industriel usé donc disponible tel que le tamis moléculaire 4A, peut être valorisé à travers une réutilisation dans le traitement des eaux polluées et ce pour préserver un environnement sain et vivable.

Références

[1] J. Weitkamp, « Zeolites and catalysis », Solid State Ionics, 131, 175-188, (2000).
[2] D.W. Breck, « Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use », J. Wiley, New York, (1974).
[3] Sherman J.D « Ion exchange separations with molecular sieve zeolithes », Aiche symposium séries N°179 - vol 74 p. 95 - 116.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

[4] W.M. Meir and D.H. Olson, « Atlas of Zeolites structure types », 3rd Revised Edition, Butterworth-Heinemann, (1992).
[5] Simgen. H, « Adsorption techniques for gas purification », AIP Conf. Proc, 785, 121-129, (2005).
[6] V. Lachet, S. Buttefey, A. Boutin et A.H. Fuchs, « Molecular simulation of adsorption equilibria of xylene isomer mixtures in faujasite zeolites. A study of the cation exchange effect on adsorption selectivity », Phys. Chem. Chem. Phys. 3, 80-86, (2001).
[7] Fiche technique des Tamis moléculaires 4A-DG MOLSIV ™ ADSORBENT.
[8] Nuffield, « X-Ray Diffraction Methods », Eds John Willey & Sons Inc, (1966).
[9] D.H. Olson. J. Phys.chem, 74, 2758-2764, (1970).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

A NEW ANALYTICAL METHOD FOR THE ANALYSIS OF ESSENTIAL OILS

Mohammed ElAmin SAID
Laboratory of Ecodevelopment of Spaces, Faculty of Natural and Life Sciences, UDL Sidi Bel Abbes, Algeria.
e-mail : saidmedamin@gmail.com

Pierre VANLOOT
CNRS, IRD, IMBE, Aix Marseille University, Aviikaon University, Marseille, France.
e-mail : pierrevanloot@univ-amu.fr

Jean Valère NAUBRON
Spectropole, Aix-Marseille University, Marseille, France.
e-mail : jean-valerenaubron@univ-amu.fr

Abstract:
In this work, a study was done to investigate the chemical chiral composition of the *Artemisia herba-alba* EO, grown in Algeria, frequently used in the traditional pharmacopoeia. A method based on the Vibrational Circular Dichroism (VCD) spectra of pure molecules database and EO spectrum was developed to simultaneously assign the relative percentages of the major chiral compounds and their prevailing enantiomeric in crude EO. For this purpose, firstly, the EO was analyzed by VCD and secondly they were modelized as a linear weighted combination of the individual spectra of pure molecules. The spectral modelizations were performed using a mathematical model Least Square Estimation (LSE) that gives us a weighting of each contributing compounds. The value of each weighting gives the relative percentage of the associate chiral compound in the EO, while the attached sign addressed the correctness of the enantiomer employed form used to build the model. In order to compare our results with the results of gas chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS) and chiral HPLC, the chemical compositions of *Artemisia herba-alba* EO were determined by GC-MS and chiral HPLC associated with a polarimetric detection. Using this innovative method, the absolute configuration and the percentages of the major chiral constituents of EO ((-)-α-thujone, (+)-β-thujone and (-)-camphor) can be determined without using classic chiral chromatographic techniques.

Key words: Essential oil, vibrational circular dichroism, absolute configuration, chiral signature.

Introduction:

Artemisia herba-alba is a species belonging to the Asteraceae family. It is well represented in North African and in part of Asia. It grows in arid and semi-arid climates around Mediterranean Sea. It is characteristic of the steppes and Middle East deserts (Egypt and Sinai desert), North Africa (Algeria, Tunisia and Morocco), Spain, extending into Northwestern Himalayas (Zohary, 1973; Mighri, 2010). Essential oil (EO) obtained by steam distillation of the aerial parts of the plant is widely used in folk medicine to treat diabetes, bronchitis and other conditions such as jaundice (Marrif, 1995) and in pharmaceutical industries (Said, 2016). *Artemisia herba-alba* essential oil (*AHA*-EO) is yellow liquid oil with a strong penetrating pleasant herbaceous odor characteristic of the plant. Various studies were reported on the chemical composition of *AHA*-EO from different origins and revealed the existence of various different chemotypes.
Numerous chemotypes characterizing *AHA*-EO include camphor CT, and thujone CT (Bezza, 2010). Chiral components in natural usually exist as one predominant optical isomer. Also,

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

the inspection of enantiomeric ratios could characterize regional differences between essential oils (El Montassir, 2013). Although sometimes a result of processing, the presence of racemic pairs (one-to-one ratios of each enantiomer) most often indicates adulteration or unnatural origin. Inspection of the abundant gas chromatographic (GC) results reveals that α-thujone and β-thujone diastereoisomers are by far the major chiral constituents in *AHA*-EOs, together with either camphor enantiomers. Interestingly, (+) or (–)-camphor may be found in natural sources in association with (–)-α-thujone and/or (+)-β-thujone diastereoisomers, (Başer, 2001) while the enantiomers of the respective thujones have not been detected (Gniłka, 2012). A previous work allow to separate (-)-α-thujone, (+)-β-thujone epimers from camphor enantiomers by enantioselective HPLC with polarimetric detection (El Montassir, 2013). The determination based on short time spectroscopic methods should be also useful for essential oils analysis. Molecular spectroscopy techniques such as mid-infrared (MID-IR) allow rapid evaluation of essential oils such as thyme, oregano and chamomile (Schulz, 2003) or lavandin Grosso (Bombarda, 2008). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy with attenuated total reflectance (ATR) or transmission cell accessories has been used to authenticate EOs (Schulz, 2005). However these techniques are not suitable to study the chirality in EOs. This can be done using spectroscopic methods based on circular dichroïsm (CD) (Said, 2017). Generally, these methods that measure the differential absorption of left and right circularly polarized light combine experimental spectra with theoretical calculations in order to elucidate the absolute configuration of chiral molecules. The efficiency of these techniques was demonstrated through the high growing number of absolute configurations determined thanks to them (Castiglioni, 2002 ; Gniłka, 2012).

Problematic:

Essential oils (EOs) are known for their richness in chiral molecules. The identification and characterization of these different molecules in terms of absolute configuration of the major enantiomers represents an important step in the understanding of the therapeutic actions of EOs. Our aim is to use vibrational circular dichroïsm (VCD) and Least Square Estimation (LSE) to confirm and/or to elucidate the absolute configuration of major chiral molecules of EOs and their relative percentages directly in the EO. The major chiral products ((–)-α-thujone, (+)-β-thujone and (-)-camphor) of *AHA*-EO from Algeria were isolated and separately analyzed using VCD. The VCD spectrum of *AHA*-EO were also measured and compared to spectra that model with LSE.

Materials and methods:

Plant material

AHA aerial part has been collected during April 2020 at the flowering stage from the region of Beni Ounif, 110 km in the North of Bechar in the south-west of Algeria (latitude: 32° 1 ' 25 " N; longitude: 1° 35 ' 40 " W; altitude: 970.51 m); Specimens were then dried in the open air for fifteen days, before being isolated and conserved into freshness conditions for extraction.

Essential oil extraction

Dried leaves of *AHA* were subjected to hydrodistillation for 6 h. The Essential oil obtained was dried over anhydrous sodium sulfate, filtered and stored in a sealed vial in the dark at +4 °C before analysis.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Chiral HPLC

The analytical chromatography analyse of the *AHA*-EO was performed on a Lachrom-Elite unit, Hitachi High-Technologies (California ,USA), composed of a L-2130 pump, a L-2130 autosampler, a L-2350 oven and a L-2455 DAD-detector. The semi-preparative chromatography analyses were performed on a Knauer unit with pump, TCI-MBS column from Tokyo Chemical Industry (Antwerp, Belgium), a mobile phase composed of a mixture of 1% v/v of 2-PrOH in hexane at 1 mL min^{-1}, UV detector and software to collect the different fractions. The separations were monitored by a JASCO OR-1590 online polarimeter detector (Gross-Umstadt, Germany). 1 mg of each sample was diluted in 1 ml of the mobile phase (99:1 v/v hexane/2-PrOH) before injection.

GC/MS Analysis

An Agilent Technologies GC instrument equipped with a GC 7890A gas chromatograph system, a MS 5975C VL MSD mass spectrometer detector and a HP-5MS capillary column J&W Scientific(30m x 0.25mm; film thickness 0.25 µm) was used. The data acquisition and processing were performed using the MSD Chemstation E.01.01.335 (Agilent) software.

1µL of diluted EO (0.05g in 1.5 ml of CH_2Cl_2) was injected. The experimental conditions were: solvent delay, 2 min; column temperature program, 2 min at 80°C, then 80 to 200°C (5°C/min), then 200 to 260°C (20°C/min), and held at final temperature for 5 min; temperatures injector (split ratio 60) and detector were 250°C; carrier gas was heliumat a flow rate of 1.2 ml/min; ionization voltage 70 eV; electron multiplier, 1 kV. The identification of the components was based on the comparison of their mass spectra with those of Wiley and NIST libraries as well as by comparison of their retention indices with those of sauthentic samples. Oil chemical relative composition was determined by peaks area and accounting for more than 0.1%.

VCD spectroscopy

VCD spectra were measured on a Vertex70 Fourier transform infrared spectrometer coupled with PMA 50 accessory. The VCD spectra were recorded with CaF_2 windows for 3h at a resolution of 4 cm^{-1} at ambient temperature. The concentration was 100 g/l and the path length 200µm. CCl_4 was selected as solvent, for best solubility and weak absorption in the region of interest. The baseline of the VCD spectra were corrected with the corresponding spectrum of the solvent obtained under the same experimental conditions. Spectra were collected in the mid-IR region, 1500-1100 cm^{-1}.

Spectral reconstruction

The reconstruction of VCD spectra was done using the solvent corrected VCD spectra of each chiral molecule and their relative percentages obtained by chiral GC. The spectrum of EO was reconstructed and the sign of each enantiomer is predicted by using a Least Square Estimation (LSE). The models were built by full cross validation method during the calibration developments. The chemometrics procedures were performed by the Unscrambler software version 9.2 from CAMO.

LSE is a well-known statistical method based on ordinary least squares regression. The regression model can be written :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + ... + a_kX_k + e$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Meaning that the observed response values are approximated by a linear combination of the values of the predictors. The coefficients of that combination are called regression coefficients or a-coefficients. (In a regression model equation, regression coefficients are the numerical coefficients that express the link between variation in the predictors and variation in the response). It estimates the model coefficients by the equation:

$$a = (X^T X)^{-1} X^T Y$$

This operation involves a matrix inversion, which leads to collinearity problems if the variables are not linearly independent. Incidentally, this is the reason why the predictors are called independent variables in LSE; the ability to vary independently of each other is a crucial requirement to variables used as predictors with this method. LSE also requires more samples than predictors or the matrix cannot be inverted. The Unscrambler uses Singular Value Decomposition to find the LSE solution.

Results and discussions:

Chemical composition

The oil yield was 2.39 %. The chemical composition of the oil was investigated using GC/MS technique (Table1). Forty-three compounds were identified, representing 98.86% of the oil. The major compounds were oxygenated monoterpenes included α-thujone, β-thujone and camphor. The sesquiterpenes, α-amorphene, germacrene-D, copaene, bicyclogermacrene, γ- cadinene, β-caryophyllene and α-cubebeneare present in smaller quantities. In these work only the major chiral constituents were taken into account (α-thujone, β-thujone and camphor).

AHA-EO is thujone chemotype. Our results are in agreement with those previously reported by Mighri *et al.*, Derwich *et al.* and Said *et al.* (Derwich, 2009; Mighri, 2010; Said, 2016). This chemotype is widely founded in Algeria, Morroco, Tunisia, Egypt and Spain (Salido, 2004).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

RI[a]	compound	EO1 %
925	α-Pinene*	0.46
945	Camphene*	3.55
974	Sabinene*	0.93
982	β-Pinene*	0.17
985	Myrcene	0.14
1019	α-Terpinene	0.34
1026	p-Cymene	0.78
1035	Eucalyptol	0.95
1058	γ-terpinene	0.60
1087	4-carene*	0.12
1107	α-Thujone*	57.51
1115	β-Thujone*	9.21
1130	Chrysanthenone*	0.16
1150	Camphor*	12.70
1154	Sabina ketone*	0.19
1160	Pinocarvone*	0.51
1173	Borneol*	1.13
1183	Terpinen-4-ol*	0.75
1197	Myrtenal*	0.63
1224	4-Isopropylphenol	0.54
1243	Cuminaldehyde	0.74
1263	Pipiretone*	0.29
1272	Chrysanthenylacetate*	0.15
1293	Bornyl acetate*	0.40
1298	Thymol	0.21
1355	α-cubebene*	0.21
1392	(Z)-jasmone	0.13
1432	β-caryophyllene*	0.18
1485	α-amorphene*	0.16
1491	germacrene D*	2.67
1497	Bicyclogermacrene*	0.95
1519	δ- Cadinene*	0.31
1577	Davanone*	0.11
1592	Viridiflorol*	0.14
1626	Spathulenol*	0.39
1644	α-Cadinol*	0.47
	Monoterpene hydrocarbons	7.09
	Sesquiterpene hydrocarbons	4.48
	Oxygenated monoterpenes	86.05
	Oxygenated sesquiterpenes	1.24
	Total identified	98.86

[a] : Retention Indices on HP-5 capillary column
* : chiral molecules.

Table 1. Chemical composition of *Artemisia herba-alba* essential oil

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Chiral HPLC

TCI-MBS column associated with a polarimetric detection for EO analysis was reported for the first time by El Montassir *et al* (El Montassir, 2013) to detect epimeric thujones and the chirality of the major enantiomer of camphor. The advantages of this method are short time analysis, good detection and separation of the chiral molecules in the EOs without any sample pre-treatment. This method is well adapted to the study of EOs.

The polarimeter clearly detects the presence of (–)-α-thujone, (+)-β-thujone and (-)-camphor as prevailing enantiomers. A typical chromatogram of *AHA*-EO is presented in (Fig. 1). Some non-retained chiral compounds such as α-pinene, camphene, sabinene, β-pinene and 4-carene were also detected. The other constituents of the crude EOs (achiral and chiral compounds) are present in very low concentration, and give no signal with the polarimeter detector.

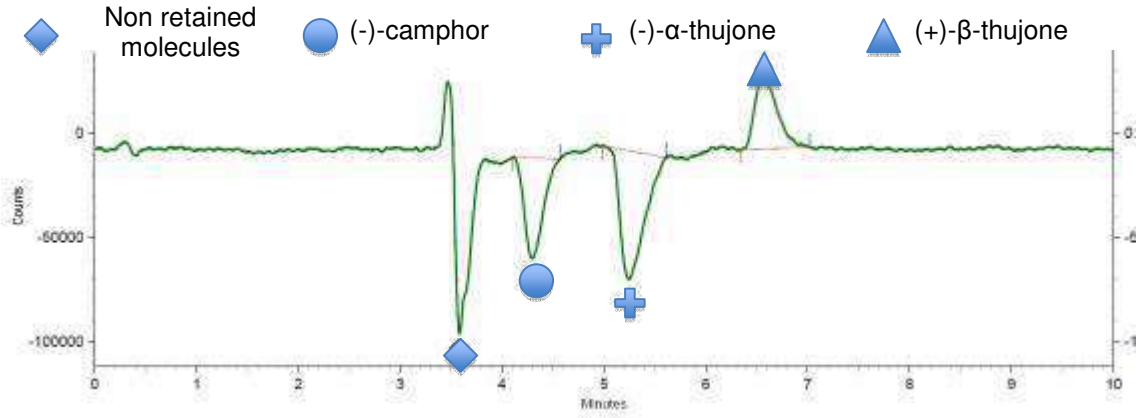


Fig1. Chiral HPLC of *AHA*-EO with polarimetric detection

VCD

Pure samples

The VCD spectra of the three major chiral components of *AHA*-EO ((-)-α-thujone, (+)-β-thujone, (-)-camphor) and VCD spectrum of EO were measured in CCl_4 (Fig. 2). The absolute configuration of (1*S*,4*R*,5*R*)-(-)-α-thujone (1*S*,4*S*,5*R*)-(+)-β-thujone and (1S)-(-)-camphor were already known by VCD (Said, 2016; Busch, 2011) and confirmed in this study. The VCD spectra of the (-)-α-thujone, (+)-β-thujone and (-)-camphor are clearly distinguishable.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

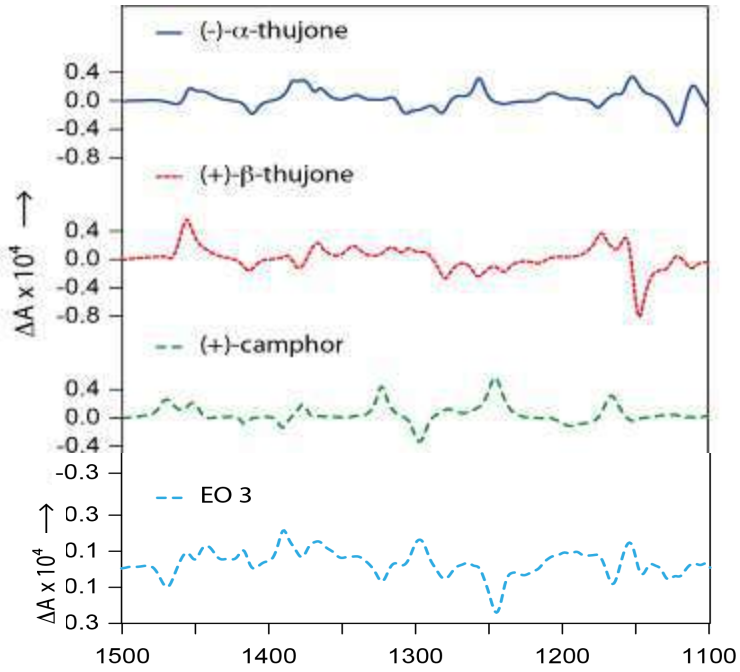


Fig2. VCD spectra of major chiral compounds and EO.

EO spectra reconstruction

The pure spectra are obtained at a knowing concentration and path length. The pathlengh is a constant for all the study. In order to obtain the absolute configuration of the three main chiral components, a matrix containing VCD spectra of pure (-)-α-thujone, (+)-β-thujone, (+)-camphor is called X matrix. The matrix containing VCD spectrum of *AHA*-EO is called Y matrix. The regression model is :

$$Y = a_0 + a_1X_1 + ... + a_kX_k + E$$

Spectra of chiral molecules are the inputs of the model, which will converge to spectrum of *AHA*-EO.

The LSE a-coefficient sign allows us to know the real sign of enantiomers (absolute configuration). For example, if the spectrum of the (-)-α-thujone is introduced into the model and the sign of a-coefficientis (-) then the α-thujone of the EO studied is (+). By this method we can thus determine the sign of each enantiomer. In the EO analyzed, the LSE predicted α-thujone as being (-),β-thujone as (+) and camphor as (-) (Table 2).

LSE can also be used to predict the ratio (%x_i) for the three major compounds in the EOs according to the following equation.

$$\%xi = a_i \times 100$$

These predicted ratios (Table 2) were very close to the ratios given by GC. A correlation percentage and Pearson coefficients between these spectra had been calculated from the ANOVA analysis. The simulated VCD spectrum of EO present 98% of similarity with the analysis spectra (Fig. 3).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Molecules		a-coef	% LSE	%GC
(-)-α-thujone	a_1	0.56	56	57.5
(+)-β-thujone	a_2	0.08	8	9.2
(+)-camphor	a_3	- 0.13	13	12.7

Table 2. a-coefficient, LSE and GC ratio of the three major chiral compounds.

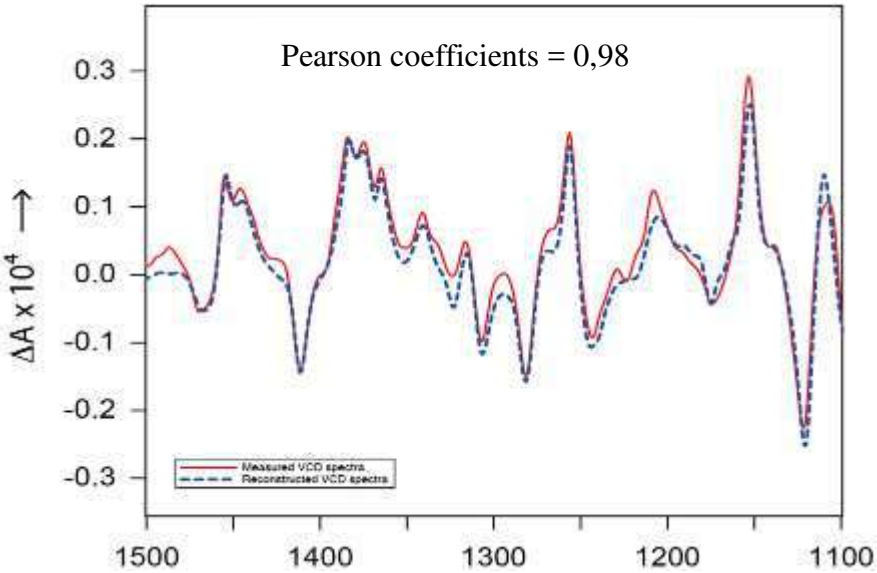


Fig. 3. Measured and modelized VCD spectra of EO using LSE

Conclusion:

In this study, we developed a method based on the VCD spectra of major chiral compounds, EO and LSE to build the VCD spectrum of *AHA* EO. This EO were characterized by a large amount of α-thujone, β-thujone and camphor. The ORS (optical rotation sign) were determined by enantioselective chiral HPLC with polarimetric detection. Furthermore, the absolute configuration of (-)-α-thujone, (+)-β-thujone and (-)-camphor were determined by VCD. Using LSE, the relative percentage and the absolute configuration of (-)-α-thujone, (+)-β-thujone and (-)-camphor can be determined directly in the EO without using separation methods. This mathematical model applied to VCD will be extended to the other EOs or other complex chemical system which contains in majority chiral molecules.

References:

Başer K. H. C., Demirci B., Tabanca N., Özek T., Gören N. (2001), *Composition of the essential oils of Tanacetum armenum (DC.) Schultz Bip., T. balsamita L., T. chiliophyllum (Fisch. & Mey.) Schultz Bip. var. chiliophyllum and T. haradjani (Rech. fil.) Grierson and the enantiomeric distribution of camphor and carvone*, Flavour Fragr. J., **16(3):** 195-200.

Bezza L., Mannarino A., Fattarsi K., Mikail C., Abou L., Hadji-Minaglou F., Kaloustian J. (2010), *Composition chimique de l'huile essentielle d'Artemisia herba-alba provenant de la région de Biskra (Algérie)*, Phytothérapie, **8(5):** 277□281.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Bombarda I., Dupuy N., Gaydou E. M. (2008), *Comparative chemometric analyses of geographic origins and compositions of lavandin var. Grosso essential oils by mid infrared spectroscopy and gas chromatography,* Anal. Chim. Acta, **613(1):** 31□39.

Busch K. W., Busch M. A. (2011), *Chiral Analysis*. Elsevier.

Castiglioni E., Lebon F., Longhi G., Abbate S. (2002), *Vibrational Circular Dichroism in the Near Infrared: Instrumental Developments and Applications*, Enantiomer J. Sterochemistry, **7(4):** 161□173.

El Montassir D., Aamouche A., Vanthuyne N., Jean M., Vanloot P., Taourirte M., Dupuy N., Roussel C. (2013), *Attempts to separate (–)-α-thujone, (+)-β-thujone epimers from camphor enantiomers by enantioselective HPLC with polarimetric detection*, J. Sep. Sci., **36(5):** 832□839.

Gniłka R., Szumny A., Białońska A., Wawrzeńczyk C. (2012), *Lactones 39. Chemical and microbial synthesis of lactones from (−)-α- and (+)-β-thujone*, Phytochem. Lett., **5(2):** 340□345.

Marrif H. I., Ali B. H., Hassan. K. M. (1995), *Some pharmacological studies on Artemisia herba-alba (Asso.) in rabbits and mice*, J. Ethnopharmacol., **49(1):** 51□55.

Mighri H., Hajlaoui H., Akrout A., Najjaa H., Neffati M. (2010), *Antimicrobial and antioxidant activities of Artemisia herba-alba essential oil cultivated in Tunisian arid zone*, Comptes Rendus Chim., **13(3):** 380□386.

Said M. E-A., Vanloot P., Bombarda I., Naubron J.-V., Dahmane E.M., Dupuy N., Roussel C. (2016). *Analysis of the major chiral compounds of Artemisia herba-alba essential oils (EOs) using reconstructed vibrational circular dichroism (VCD) spectra: En route to a VCD chiral signature of Eos,* Anal. Chim. Acta, **903(1):** 121-130.

Said M.E-A., Bombarda I., Naubron J.-V., Vanloot P., Cheriti A., Dupuy N., Roussel C. (2017). *Isolation of the major chiral compounds from Bubonium graveolens essential oil by HPLC and absolute configuration determination by VCD,* Chirality, **29(2):** 70–79.

Salido S., Valenzuela L. R., Altarejos J., Nogueras M., Sánchez A., Cano E. (2004), *Composition and infraspecific variability of Artemisia herba-alba from southern Spain*, Biochem. Syst. Ecol., **32(3):** 265□277.

Schulz H., Quilitzsch R., Krüger H. (2003) *Rapid evaluation and quantitative analysis of thyme, origano and chamomile essential oils by ATR-IR and NIR spectroscopy*, J. Mol. Struct., vol. **661(1):** 299□306.

Schulz H., Özkan G., Baranska M., Krüger H., Özcan M. (2005), *Characterisation of essential oil plants from Turkey by IR and Raman spectroscopy*, Vib. Spectrosc., **39(2):** 249□256.

Zohary M. (1973), *Geobotanical foundations of the Middle East*. G. Fischer, Stuttgart.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Flore endémique des hautes plaines Sétifiènnes Valorisation et Conservation

CHERMAT Sabah
PhD, Laboratoire Projet Urbain Ville et Territoire (LPUVIT), Département de Biologie et Ecologie végétale -Université Ferhat Abbas Sétif-1.19000 Sétif, Algeria,
email : s.chermat@univ-setif.dz

OUKSEL Louiza
PhD, Laboratory of Electrochemistry and Materials (LEM) Faculté de Technoloigie, Université Ferhat Abbas, Setif-1, 19000 Setif, Algeria,
email: l.ouksel@univ-setif.dz

Résumé :
Les données sur l'endémisme en Algérie sont rares. La région de Sétif par sa position géographique joint des facteurs pédologiques et de grandes variations climatiques permettant le développement d'une flore endémique riche et variée avec de nombreuses sous-espèces signalées pour la première fois. Notre étude vise l'élaboration de la première liste des taxons endémiques de la région de Sétif. Nous nous sommes basés dans cette recherche essentiellement sur les travaux floristique réalisés sur un transect Nord-sud couvrant deux types de bioclimat et incluant les massifs forestiers et steppiques de cette région. Ainsi nous avons comptabilisé 148 taxons endémiques dont 25 sous espèces appartenant à 33 familles botaniques et dominées par les Asteraceae avec 15,54%. Les endémiques d'Afrique du Nord sont les plus représentatives avec 62 taxons. La région de Sétif est très impactée, son couvert végétal est soumis aux contraintes climatiques et anthropiques qui contribueraient certainement a plus de raréfaction voir à la disparition progressive des espèces endémiques et rares dans un proche futur.

Mots clés : Flore, Endémisme, vulnérabilité, Résilience, Sétif.

Introduction

La flore d'une zone géographique est la composante biotique la plus importante. Il est clair que pour une flore, les taxons endémiques relèvent d'une curiosité botanique, d'une importance biogéographique et de lieux écologiques assez particuliers. Ils traduisent des conditions assez remarquables du type de milieu où ils se rencontrent.

L'endémisme caractérise la présence naturelle d'un groupe biologique exclusivement dans une région géographique délimitée. Ce concept, utilisé en biogéographie, peut s'appliquer aux espèces comme aux autres taxons et peut concerner toutes sortes d'êtres vivants : animaux, végétaux ou autres (Fennane, 2007).

Selon Quilichini(1999), un organisme vivant est défini comme « endémique » s'il est confiné a une région particulière ou trois facteurs principaux décrivent la distribution des endémiques : l'aire géographique, l'amplitude et l'isolement.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

L'endémisme est le plus souvent dû à un isolement très ancien d'une région donné et le taux d'endémisme augmente avec cette ancienneté. C'est ainsi que Laouina (2006) rapporte que les espèces endémiques ne sont pas réparties au hasard, mais se trouvent dans des régions dont la flore a été pour des raisons géographiques, actuelles ou passée, relativement isolée telles que endémisme insulaire, l'endémisme montagnard et l'endémisme désertique.
L'endémisme peut varier à différentes échelles, à l'échelle spécifique, il est possible de parler d'une espèce endémique d'une montagne, d'un lac, d'une île, d'un pays ou d'un continent, témoignant ainsi de l'ampleur du concept. Bien qu'il concerne généralement les espèces, l'endémisme peut également s'appliquer à des sous-espèces, à des genres, des familles ou d'autres taxons.

Selon Ramade(2002), l'endémisme est un phénomène par lequel une espèce ou un groupe taxonomique est strictement inféodé à une aire biogéographique donnée, généralement de surface restreinte, dans laquelle il s'est différencié par suite de l'existence de conditions écologiques spéciales propres à l'aire considérée.

Une espèce endémique est celle qui est distribuée dans une zone géographique plutôt réduite et qu'on ne trouve pas naturellement dans d'autres parties du monde.

L'endémisme, par ailleurs, se réfère à une espèce que l'on arrive à trouver naturellement dans un seul endroit. Selon Médail et Quézel (1999) ; Myers et *al*. (2000), la région méditerranéenne est l'un des grands centres mondiaux de la diversité végétale où 10% des plantes supérieures peuvent être trouvées dans une zone qui ne représente que 1,6% de la surface de la terre. Cette flore connait actuellement une évolution régressive se traduisant par la destruction du couvert végétal dont l'homme est indiscutablement responsable de l'érosion sans précédent que connaît actuellement la diversité biologique (Vitousek et *al.* 1997 ; Pimm, 2002). Les mécanismes par lesquels les activités humaines provoquent la disparition d'espèces animales ou végétales sont très diversifiés : modification, fragmentation ou destruction directe de leurs habitats, introduction d'espèces envahissantes, pollution ou encore surexploitation.

Le phénomène de dégradation est déjà perçu en Algérie, selon Chermat et al. (2016) dans les hautes plaines Sétifiènnes, les formations végétales entraient actuellement dans une phase de dégradation intense et continue, entraînant une grande perturbation du tapis végétal avec la régression et la disparition des espèces endémiques et vulnérables. D'après Zedam (2015), les espèces endémiques occupant des milieux restreints et des surfaces limités demeurent les plus vulnérables à l'extinction. La conservation et la valorisation de la diversité des ressources génétiques des plantes d'un pays supposent d'abord la connaissance précise de ce patrimoine.

Partant de la complexité d'une flore en perpétuelle évolution, la définition d'une stratégie optimale donnant tous les moyens aux opérateurs constitue la garantie pour atteindre cet objectif(Chemli, 1997).

Problématique:

La plupart des travaux réalisés sur la flore et la végétation dans la région de Sétif ont visé deux axes de recherches portant sur des études phytosociologiques et phytodynamiques.
Actuellement, une des priorités en termes de diversité floristique, écologique, mais aussi préservation et conservation est de diagnostiquer la composition de la flore endémique de la région de Sétif en déterminant les menaces exercées sur elle par l'élaboration d'un inventaire le plus exhaustive que possible pour développer une stratégie de monitoring de leur suivi et de conservation ainsi leur intégration dans la liste des espèces végétales protégées non cultivées en Algérie.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Matériels et Méthodes:

1-Site d'étude:

Les hautes plaines Sétifiennes sont situées dans l'Est Algérien (Figure1), elle occupe une superficie de 6504 Km² entre une longitude de 5° 24' 34' ' Est et une latitude de 36° 11' 29' ' Nord. Elle est limitée au Nord par les wilaya de Bejaia et Jijel, au Sud par les wilaya de Batna et M'Sila , à l'Est par la wilaya de Mila et à l'Ouest on trouve la wilaya de Bordj Bou Arreridj.

Le relief de la région de Sétif se distingue par deux grandes zones :

La zone montagneuse s'étend sur une centaine de kilomètres couvrant pratiquement le Nord de la wilaya où se rencontrent les monts de Babors localisés dans la partie orientale de l'Atlas Tellien et fait suite, à l'est, à la chaîne du Djurdjura avec le point culminant de 2004m d'altitude .

La zone des hautes plaines Sétifiennes correspondant à la partie centrale et méridionale de la wilaya, elle se caractérise par des massifs montagneux isolés avec la présence des chotts et Sebkhas :

- Djebel Megriss est localisé dans la partie septentrionale des hautes plaines Sétifiennes avec un point culminant de 1737 m d'altitude.
- Djebel Youssef s'étire d'Est en Ouest sur une dizaine de km. Il culmine à 1442 m avec des piémonts autour de 910 m d'altitude et couvre près de 976 ha.)**.**
- Djebel Zdimm est localisé à une vingtaine de km à l'ouest du djebel Youssef. Il culmine à 1258 m d'altitude et des piémonts de 900 m.
- Djebel Boutaleb constitue un maillon important et bien individualisé de la partie méridionale de la région de Sétif avec une superficie de 28427 ha. Il présente des altitudes relativement élevées, variant entre 980 m et 1886 m dont le Djebel Afghane constitue le point culminant.

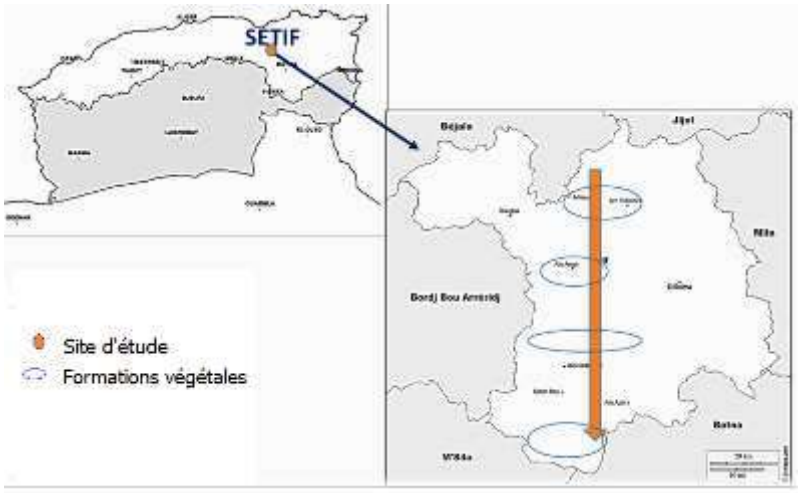


Fig.1. Localisation du site d'étude

Dans la région de Sétif le régime pluviométrique est caractérisé par une variabilité annuelle et interannuelle. Généralement les pluies sont insuffisantes et irrégulières à la fois dans le temps et dans l'espace, l'allongement des masses montagneuses perpendiculairement à la direction des vents humides, favorise la condensation des nuages sur les versants Nord

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

des Babors et sur djebel Megriss où ils reçoivent la majeure partie des précipitations en moyenne 500 mm /an, contrairement sur la plateforme Sud où djebel Youssef, djebel Zdimm et djebel Boutaleb ne reçoivent que 200 à 300 mm /an. Ainsi on trouve deux franges bioclimatiques, l'humide au nord et semi-aride inférieur au Sud.

L'irrégularité temporelle des années pluvieuses et des années sèches est remarquable ; ainsi l'analyse des séries pluviométriques fait ressortir une alternance de phases pluvieuses et sèches (Figure 2).

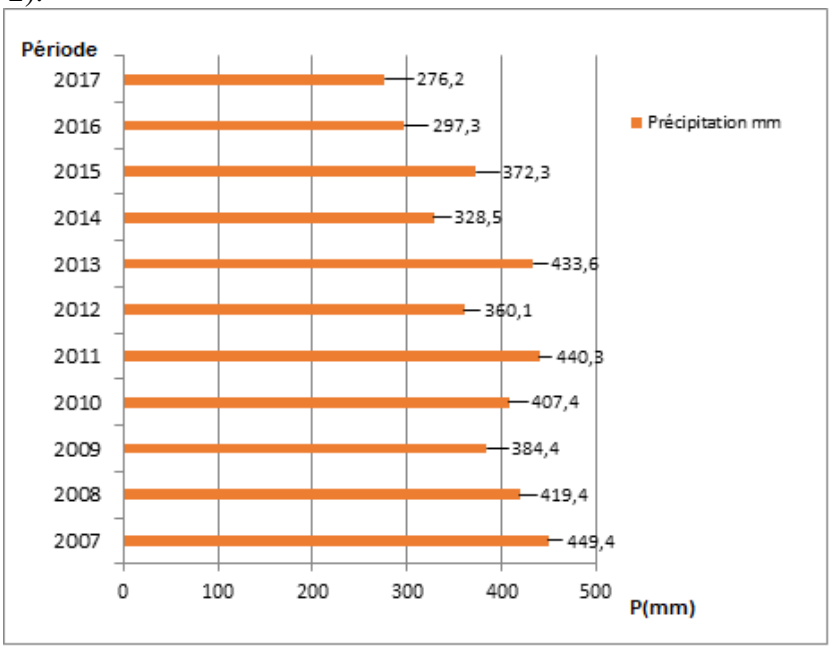


Fig.2.Variation interannuelles des précipitations (en mm)

Selon la figue 3, la période sèche est longue, elle s'allonge sur cinq mois ce qui affecte négativement le couvert végétal.

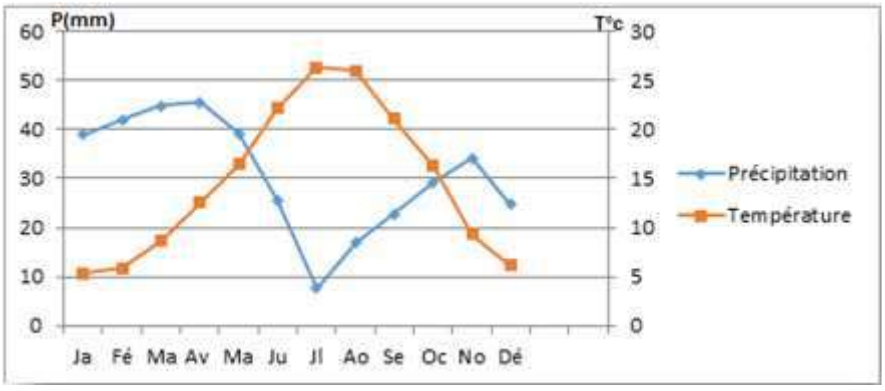


Fig.3. La durée de la saison sèche dans les hautes plaines Sétifiennes

Le réseau hydrographique sillonnant les hautes plaines Sétifiennes est organisé autour du dispositif montagneux de la région. Assez variable au cours de l'année, il est lié au régime pluviométrique.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Dans la partie Nord, l'écoulement des eaux de surface est important, se fait vers la Méditerranée par Oued Bou Sellam qui rejoint la Soummam, Oued Agrioun, Oued El Kebir, Oued Bou Slah et Oued Rhumel. Ces réseaux hydrographiques alimentent les barrages et les retenues collinaires.

La région méridionale est caractérisée par un réseau hydrique très variable suivant la pluviométrie : des années pluvieuses et d'autres sèches, parmi les oueds permanents : oued Texter au Nord de djebel Zdimm, alimenté par un réseau d'oueds secondaires il rejoint l'oued Bousselam au niveau du barrage d'Aïn Zada. L'oued Ben Diab draine le Nord de djebel Youssef et se déverse dans l'oued Guellal. L'oued Ftaissa est alimenté par les eaux de ruissellements partagées sur le flanc Sud de djebel Zdimm (Chermat et al., 2020).

Du point de vue formation végétale, la région Sétifienne se caractérise par une mosaïque allant de la formation forestière (djebel Babor et Boutaleb) ; les pelouses (djebel Megress), les matorrals bas et les steppes chamaephytiques (djebel Youssef et Zdimm).

2.Méthodologie:

L'établissement d'une telle étude, implique la prise en compte des données sélectionnées sur la base de critères purement phytosociologique et phytoécologique dans la région de Sétif. Notre choix s'est porté sur un transect Nord-Sud, allant de l'étage bioclimatique humide à l'étage semi-aride inférieur, passant ainsi par diverses régions présentant des caractéristiques écologiques spécifiques.

La méthodologie adoptée est basé sur l'exploitation des relevés phytoécologiques par le dépouillement des taxons endémiques en tenant compte de leur écologie, taxonomie, chorologie, type biologique et statut de vulnérabilité. L'ensemble initial de données a été complété par des enquêtes de suivi à l'aide d'autres relevés phytoécologiques menées sur 8 campagnes durant deux années.

Pour la détermination et la nomenclature des taxons nous avons eu recours à la flore d'Algérie et des régions désertiques méridionales de Quézel et Santa (1962 - 1963). Les types biologiques ont été déterminés en se référant aux travaux de Raunkiaer (1905) et les éléments phytogéographiques regroupant les taxons ayant la même répartition géographique sont décrits selon Ozenda (1982) et Bonnier (1990). L'actualisation des données de nomenclature et de chorologie a été effectuée suite à l'usage de l'index synonymique de la flore de l'Afrique du Nord (Dobignard et al., 2013). Par la suite, nous avons procédé à des analyses statistiques pour l'établissement d'une liste des espèces endémiques typique de la région de Sétif.

Les spécimens ont été déposés et conservées soigneusement dans un herbier dans le laboratoire projet urbain ville et territoire (LPUVT) de l'université Ferhat Abbas de Sétif 1.

Résultats et discussions:

Les recherches menées à travers cette étude nous ont permis de comptabiliser 148 taxons incluant les espèces et sous espèces endémiques pour la région de Sétif. Le taux le plus élevé d'endémisme est enregistré au niveau des Babors avec 80 taxons suivi de djebel Megress avec 42 taxons et djebel Youssef avec 40 taxons. Djebel Zdimm et djebel Boutaleb sont moins représentés par cet élément, ils enregistrent successivement 34 et 31 taxons (tableau 1).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

1.Biodiversité endémique:

Du point de vue biodiversité, les familles représentées par ces endémiques comptent parmi les plus représentatives de la flore d'Algérie, le plus grand nombre de taxons endémiques se trouve dans la famille des Asteraceae avec 19 genre et 23 taxons soit un taux de 15,54% suivie par les Apiaceae 11 genres avec 17 taxons. Les Fabaceae 10 genres et les Lamiaceae 8 genres se manifestent par un nombre similaire de 15 taxons. Les Caryophyllaceae et les Brassicaceae avec de 9 taxons chacune suivies par les Poaceae avec 7 taxons, les Scrofulariaceae, les Liliaceae et les Rubiaceae avec le même nombre de 5 taxons. Le reste des familles referment entre 2 et 4 taxons. Il est à noter que 12 familles sont monospécifiques (Figure 4).

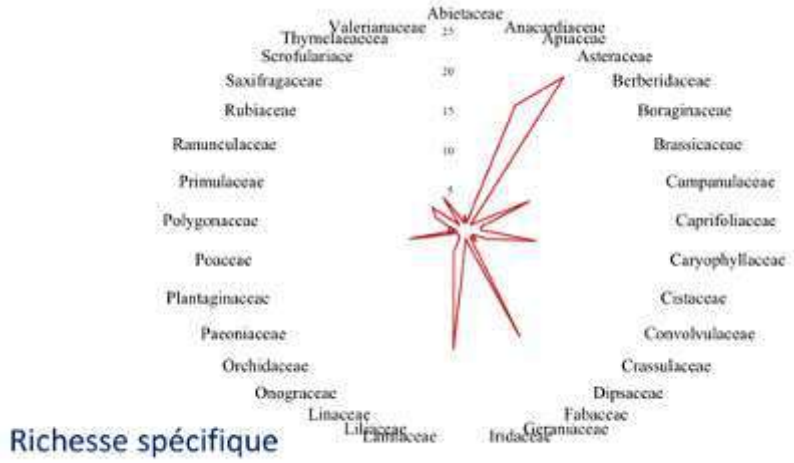


Fig.4. Distribution des taxons endémiques par famille botanique

2.Phytochorie des taxons endémique:

La flore endémiques de la région de Sétif se répartie dans les éléments phytochoriques comme suit (Figure 5) :

- les endémiques stricts de l'Algérie sont représentées par 42 taxons ;
- les endémiques régionaux dont 69 Nord-Africains ;
- les endémiques Algéro-Tunisiens 19 taxons ;
- les endémiques Algéro-Marocains 18 taxons ;
- une seule espèce endémique du Nord du Sahara.

Notons que parmi les 148 taxons recensés 25 sous espèces sont à signalées dans les différentes stations.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)



Fig.5. Répartition des élements phytochoriques endémiques

3. Analyse des types biologiques :

Sur le plan morphobiologique**,** nous avons constaté que la majorité des espèces inventoriées sont des vivaces dont les hémicryptophytes prédomines avec un taux de 58,78% soit 87 taxons, suivies par les chamaephytes avec 24 taxons (16,22%) et les géophytes avec 15 taxons soit un taux de 10,13%. Les thérophytes se manifestent par 12 taxons (8%). Les phanérophytes sont les représentées par 10 taxons.

Ainsi on peut adopter cette classification de types biologiques :

Hé> Ch > Géo > Th > N.ph > Ph (Figure 6). L'analyse de cette structure a mis en évidence l'existence de deux composantes pérennantes représentatives de la résilience de taxons endémiques dans la région de Sétif, les hémicryptophytes au Nord et les chamaephytes au Sud.



Fig.6. Différents types biologiques caractérisant la flore endémique Sétifienne

Les taxons endémiques marquent bien la région d'étude avec 148 taxons dont 25 sous-espèces. L'importance relative des sous-espèces relevant surtout de l'élément endémique Nord africains dénote la richesse de cette région et permet ainsi de reconstituer l'historique, les causes de l'endémisme et la spéciation et d'éclaircir les rapports entre les phénomènes géologiques, pédologiques et climatiques.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

C'est dans ce sens que Nelson et Platnick, (1981) ; Quézel et Médail (2003) soulèvent l'importance des espèces endémiques des régions bien délimitées pour reconstituer l'historique des zones biogéographiques.

La répartition des types biologiques des espèces recensées est très variable au sein des écosystèmes retenus. Sachant que dans les écosystèmes forestiers et pré-forestiers (les Babors, Boutaleb et Megriss) le type biologique dominant est représenté par les hémicryptophytes contrairement aux écosystèmes steppiques (les djebels Zdimm et Youssef) qui se distinguent par la prédominance des Chémaephytes .

Le chevauchement des aires de distribution des endémiques appartenant à des groupes taxonomiques différents a été utilisé par les biogéographes pour la reconstitution d'histoire des déférents biomes (Nelson et Platnick ,1981)

D'après les résultats obtenues plusieurs espèces endémiques sont communes entre les différents djebels malgré la différence des nuances climatiques du sub-humide, semi - aride frais au semi - aride inferieur.

Il important de noter l'unicité spécifique remarquée pour chaque écosystème

La plus grand correspondance en taxons endémiques ,33 espèces, est distingué dans les écosystèmes steppiques dans djebels Youssef et Zdimm : *Paronychia arabica , Astragalus armatus, Thymus ciliatus Gagea granatellii , Genista microcephala…*

Les endémiques communes entres Djebel Babors et djebel Megress sont au nombre 17.

Un fait d'observation de terrain mérite d'être signalé ; la présence de 19 espèces endémiques rares et protégés (Figure 7, Tableau1).



Fig.7. Quelques espèces endémiques rares et protégées signalées dans la région de Sétif

Selon le « décret n° 93-285 correspondant au 23 novembre 1993 » ces espèces sont déclarées dans la liste fixant les espèces végétales non cultivées protégées sur l'ensemble du territoire Algérien.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Tableau1 : Espèces Endémiques et protégées de la région de Sétif

Espèce	Espèce
Allium trichocnemis J. Gay	*Rumex algeriensis* Barr. et Murb.
Arabis doumetii Coss	*Saxifraga numidica* Maire
Argyrolobium saharae Pomel	*Scrofularia tenuipes* Coss. et Dur.
Brassica dimorpha Coss. et Dur.	*Senecio gallerandianus* Coss. et Dur
Convolvulus dryadum Maire	*Silene cirstensis* Pomel
Convolvulus dryadum Maire	*Stachys guyoniana* De Noé
Epilobium numidicum Batt.	*Teucrium atratum* Pomel
Epimedium perralderianum Coss.	*Teucrium kabylicum* Batt.
Helianthemum helianthemoides (Desf.) Grosser	*Vulpia obtusa* Trab.
Pistacia atlantica Desf.	

Conclusion :

Les résultats obtenus nous informe sur un état préoccupant de la dégradation et la raréfaction de notre flore endémique, car plusieurs taxons sont déclarées rares et protégées et d'autres rencontrée une seule fois dans cette région.

Sachant qu'en Algérie, il n'existe pas de loi protégeant les espèces régionales et les espèces endémiques, alors il est temps de penser sérieusement à protéger ces espèces vulnérables peut être rares et menacées de nos régions.

C'est ainsi que nous appelons en urgence à une meilleure prise en charge de ces écosystèmes naturels à la fois fragiles et importants et qui abritent un patrimoine biologique unique.

Références:

Bonnier G. (1990), La Grande Flore en couleur. Tomes 1 à 4, Belin, Paris, France, 1 401 p.
Chemli R. (1997), Plantes médicinales et aromatiques de la flore de Maroc. Thèse de Doct. Uni de Mar.287 p.
Chermat S., Djellouli Y., Gharzouli R. (2016), Phytodynamique des groupements steppiques de djebel Zdimm en Algérie nord-orientale Revue Internationale d'Ecologie Méditerranéenne International Journal of Mediterranean Ecology Vol. 42 (1):51-63
Chermat S., Bounar R. (2020), Demarcation and protection of *Pistacia atlantica* Desf. in Setifian steppe (Nord- Est of Algeria). Journal of EcoAgriTourism 16 (2) : 45-50.
Dobignard A. , Chatellin C. (2013), Index synonymique de la Flore d'Afrique du nord, vol. 5: Dicotyledonae, Oleaceae à Zygophyllaceae. Editions des Conservatoire et Jardin botaniques de la Ville de Genève. 451 p.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Fennane M., Ibn Tattou M., Ouyahya A., El oualidi J. (2007), Flore pratique du Maroc. Manuel de détermination des plantes vasculaires. Vol : 2 Eds : Institut Scientifique. Rabat. 636p.

Laouina A., Chaker M., Nafaa R. , Naciri R. (2001), Forest and steppe grazing lands in Morocco, degradation processes and impacts on runoff and erosion. In: Land use changes and cover in the Mediterranean region. Ricamare International Workshope, Medenine (Tunisia).

Medail F., Quezel P. (2003), Biodiversity Hotspots in the Mediterranean Basin: Setting Global Conservation Priorities. Conservation Biology(13) 6: 1510 - 1513.

Myers N., Mittermeier, R., Mittermeier, C. (2000), Biodiversity hotspots for conservation priorities. Nature 403**,** 853–858 .

Nelson G., Platnick N., (1981), Systematics and Biogeography .Cladistics and vicariance .New York Columbia University Press .567p.

Ozenda P., 1982, Les végétaux dans la biosphère .ED. Doin, Paris .427 P

Pimm, S.L. (2002), The Dodo went extinct (and other ecological myths). Annals of the Missouri Botanical Garden, 89, 190-198

Quezel P. , Santa S., (1962), Nouvelle flore d'Algérie et des régions désertiques méridionales. Ed. CRNS, Paris (FR), Tome I : 1-565, Tome II : 566-1170.

Quezel, P. , Medail, F. (2003), Écologie et biogéographie des forêts du Bassin méditerranéen. Elsevier, Paris, 571p.

Quilichini A. (1999), Biologie et Ecologie d'une espèce endémique corso-sarde, rare et protégée : Anchusa cripsa Viv. (Boraginaceae). Implications pour sa conservation. Thèse de Doct, Université Pascal Paoli De Corse, France, 118 p.

Ramade F. (2003),*Eléments d'écologie. Ecologie fondamentale*. Ed. Dunod. pp. 352-360.

Raunkiaer C. (1905), Biological type with reference to the adaptation of plants to survive the unfavourable season. In Raunkiaer. 1934 : 1-2

Vitousek, P.M., Mooney, H.A., Lubchenco, J.,Melilo, J.M. (1997), Human domination of earth's ecosystems. Science, 277, 494-499

Zedam A. (2015), Etude de la flore endémique de la zone humide de Chott el Hodna inventaire - préservation .Thèse de Doct. univ de Sétif.190 p.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Structural, Optical and Photocatalytic Activity of $SrFe_{12}O_{19}$ Ferrite Nanoparticles

Billal BRAHIMI
PhD, Laboratory of Transfer Phenomena, Faculty of Mechanical Engineering and Process Engineering, USTHB, BP 32, Algiers, Algeria, email: billalbrahimigpi@gmail.com

Elhadj MEKATEL
Lecturer, Dr, Laboratory of Transfer Phenomena, Faculty of Mechanical Engineering and Process Engineering, USTHB, BP 32, Algiers, Algeria, email: hmekatel@yahoo.fr

Mounir MELLAL
Lecturer, Pr, Laboratory of Transfer Phenomena, Faculty of Mechanical Engineering and Process Engineering, USTHB, BP 32, Algiers, Algeria, email: m_rinmou@yahoo.fr

Mohamed TRARI
Lecturer, Pr, Laboratory of Storage and Valorization of Renewable Energies, Faculty of Chemistry, USTHB, BP 32, Algiers, Algeria. , email: solarchemistry@gmail.com

Abstract:

The heterogeneous photocatalysis process has been known to provide significant levels of degradation and mineralization of emerging contaminants including dyes. For that, nanoparticle $SrFe_{12}O_{19}$ (SFO) were successfully prepared by nitrate route to improve the photocatalytic performances. The first part of this work focused on the synthesis and the characterization of the semiconductor SFO, it was characterized by different methods such as X-ray diffraction to identify the different phases, by scanning electron microscopy (SEM) to identify the shape of the particles. The optical proprieties were analyzed using UV-VIS diffusion reflectance spectroscopy (DRS), an optical bandgap of 2.56 eV was found. The second part of this work is devoted to the Maxilon Red (MR) photodegradation on the hetero system SFO/ZnO under visible irradiation; some operating parameters such as the mass ratio of SFO/ZnO, the catalyst dose, the pH of the solution and initial MR concentration were optimized.25%/75% mass ratio of SFO/ZnO, catalyst dose of 0.75 $g.L^{-1}$, pH ~7 and 10 $mg.L^{-1}$ initial concentration were found as optimal conditions for the degradation performance under visible light with an efficiency of 92% within only 60 min.In the final step, The MR

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

photodegradation was modeled using the first-order kinetic with an apparent rate constant of 0.043 min^{-1}.

Key words: Heterogeneous photocatalysis, Semiconductor $SrFe_{12}O_{19}$; Maxilon Red, Photodegradation.

Introduction:

Water is definitely our planet's most important natural resource, and it is necessary for all species in our lives. Approximately 71% of the surface of the Earth is wrapped by water, while the oceans occupy about 96.5% of the water resources (Shakoor, 2016) .In the context of icecaps and frozen seas, freshwater constitutes only 2.5% of the polar premises and rivers, lakes, and reservoirs only 0.3% of the global water resources. Despite the lack fresh water on Earth, it is constantly contaminated with various chemical contaminants such as dyes, heavy metals, drugs and pesticides, due to their intensive uses generate unprecedented pollution with the contamination of air, soil and water (Budj *et al.*, 2020).

In this respect, photocatalysis represents a clean and emerging strategy to the aquatic depollution, it can mineralize the organic matter and reduce metal ions to less harmful valence states. It is a simple technique and the reactions are predicted on the basis of the energy band diagram established from combined physical/electrochemical characterizations (Benrighi *et al.*, 2021). The activity of a photocatalyst is a function of its crystalline structure and morphology, since it can have a determining role through light absorption, charge carrier transfer and interfacial reactions (Jayapandi *et al.*, 2020; Rhaman *et al.*, 2020).

One class of nanomaterial which is receiving considerable attention recently is, ZnO nanostructures, having wide band gap (3.37 eV). The potential application of this wide band gap semiconductor oxide includes ultraviolet optoelectronic devices, light-emitting diodes and photodetectors (Huso *et al.*, 2011; Singh *et al.*, 2011) . The ZnO nanostructures are also being used in several industrial applications such as medicine, gas sensors, varistors, etc. The availability of a rich genre of nanostructures makes ZnO as an important material.(Badi, Khasim and Pasha, 2019; Hen *et al.*, 2021)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Strontium hexaferrite $SrFe_{12}O_{19}$ has been a subject of continuous interest and intensive study for several decades due to the fact that this compound has been the work horse of the permanent magnet market since shortly after its discovery in the 1950s (Xie *et al.*, 2013; Mishra and Tan, 2018).$SrFe_{12}O_{19}$ has also been investigated as a medium for magnetic recording and magneto-optical recording and for long (millimetre)-wave devices. From the crystal chemistry point of view this ferrite has an interesting and complex magnetoplumbite-type structure, in which the iron ions are coordinated tetrahedrally (FeO_4), trigonal bipyramidally (FeO_5) and octahedrally (FeO_6) by oxygen ions. The super-exchange interactions of the Fe ions in this complex structure are an interesting subject(Choy, Wang and Bee, 2014; Sanida *et al.*, 2017)

In this contribution, we prepared $SrFe_{12}O_{19}$ by nitrate route leading to homogenous powder with small crystallites size and enhanced active surface area. The hetero-junction $SrFe_{12}O_{19}$/ZnO was used for photo-photodegradation of Maxilon Red dye under visible light.

Problematic:

The industry of textile dyeing is one of the major responsible to environmental pollution because of the massive discharge of wastewater containing a multitude of dyes at high concentrations.(Sheshdeh *et al.*, 2014) The presence of these colorants in water is not only aesthetically displeasing but are hazardous to biological organisms, human bodies and ecologies. Maxilon Red is an industrial azo dye, used as a model compound, and represents more than a half. of the global dye production. Maxilon Red has been identified as one of the most problematic dyes, present in the industrial effluents, which can be potentially life threatening for living organisms (Elhadj *et al.*, 2020),Therefore, its detection and elimination are challenging goals. The chemical structure of MR is shown in Fig .1

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

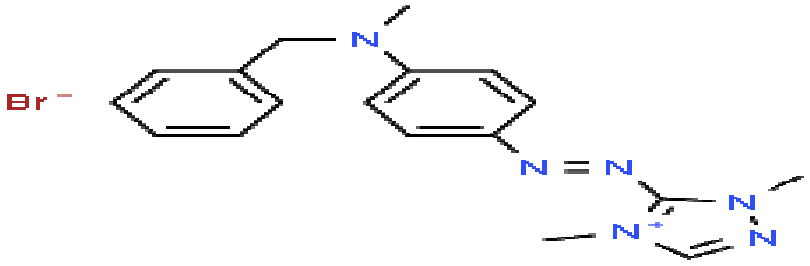


Fig. 1 Chemical structure of Maxilon Red dye**.**

Materials and methods:

Strontium nitrate $Sr(NO_3)_2$ (98% Biochem) , Iron(III) nitrate nonahydrate $Fe(NO_3)_3$, $9H_2O$ (98% Fluka), The Maxilon Red (> 98% purity) was provided by Aldrich while H_2SO_4 (98%) and NaOH (> 99.5% purity) were purchased from Merck company. Distilled water (0.85 MΩ cm) was used for preparing the solutions.

$SrFe_{12}O_{19}$ was prepared by nitrate route. 1.99 g of $Sr(NO_3)_2$ and 45.66 g of $Fe(NO_3)_3$, $9H_2O$ were dissolved in 150 mL of distilled water under magnetic stirring for 1 h to ensure the homogenization of the suspension. The mixture was heated on a hot plate at 70 °C to remove the water and heated at 350 °C to eliminate the nitrates. Finally, the powder was calcined at 1100 °C for 2 h in a muffle furnace (Model Nabertherm); this operation was repeated three times.

The X-ray diffraction (XRD) was performed with a Phillips PW 1730, diffractometer using a monochromatized Cu K radiation (λ =0.15417 nm). The diffuse reflectance of the powder was obtained with SFO pressed disk using a Cary 5000 UV - Vis spectrophotometer. The surface morphology of SFO was observed by using Scanning Electron Microscopy (SEM Brilliance 180 P).

The first part of each experiment is dedicated to the adsorption of the MR dye on the surface of the catalysts (SFO/ZnO) under darkness for 2 hours. The adsorption studies were

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

carried out in double-walled pirex reactors at ambient temperature, in which we added 100 ml MR and the dose of 1 $g.L^{-1}$ with a ratio of SFO/ZnO = (25%/75%) and then stirred. At time t = 0, the start of the adsorption kinetics, a sample is immediately taken and also after adsorption equilibrium. The second step is the study of the photodegradation of BR 46. After adsorption, the process is followed under artificial irradiation with a 200 W tungsten lamp. The solutions are always kept under agitation.

The effect of parameters such as pH, hetero-system (SFO/ZnO) ratio, catalyst dose and initial dye concentration were studied. To obtain the optimal value of each parameter, it was varied while keeping the other parameters constant. The effect of pH was examined over the pH range (3 - 8), it was adjusted with H_2SO_4 (0.1 M) or NaOH (0.1 M) and measured with a Hanna HI 2210 pH meter.

Photodegradation is monitored by taking regular samples at a regular time. Before analysis, the samples are centrifuged (Hettich Zentrifugen, Universal 320) at 3000 rpm for 15 minutes in a centrifuge to separate the supernatants from the catalysts (SFO/ZnO). MR concentrations were determined using a UV-Vis spectrophotometry (Shimadzu1800 UV-Visible) at the wavelength λmax = 530 nm. The photodegradation efficiency of MR is determined by the following relationship:

$$Photodegradation\% = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100 \quad (1)$$

Where C_o: Initial concentration of the dye MR , after maximum adsorption in $mg.L^{-1}$; C_t: Concentration of dye MR at the t instance of photodegradation in mg/L.

3. Results and discussions:

3.1.Characterization of catalysts

The synthesized phase was identified by X-ray diffraction using a HighScore Plus. Fig. 2 shows the XRD pattern of the sample prepared by nitrate route; the peaks are compared to those of the database and identified as SFO according to the JCPDS file N° 00-024-1207(Mishra and Tan, 2018). The pattern reveals a good crystallinity, characteristic of a single-phase where all lines of reticular planes belong to SFO.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

The XRD pattern of SFO is indexed in a hexagonal structure (Space Group: P 63/mmc) with the refined lattice constants (a = 5.876(0) Å, c = 22. 958(0) Å). The crystallite size (D = 19 nm) was calculated from the broadening (β, rd.) of the intense line (114) (Kenfoud *et al.*, 2020):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \qquad (2)$$

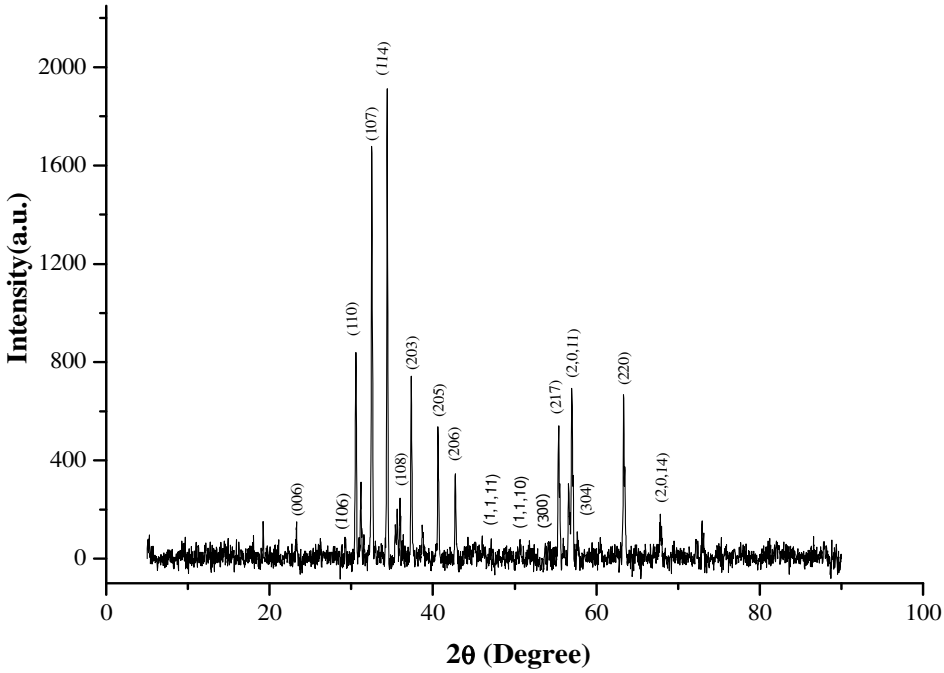


Fig. 2 The XRD pattern of SFO .

The scanning electron microscopy (Fig. 3) shows that $SrFe_{12}O_{19}$ powder is formed by hexagonal grains with more or less regular shapes and are agglomerated due to the polarity; certain porosity is also noticeable on the micrograph.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

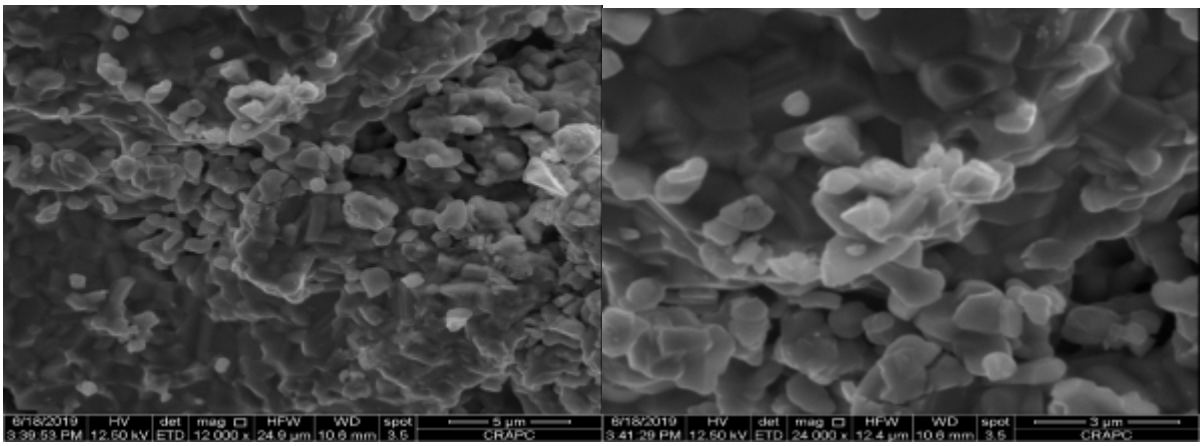


Fig. 3 The SEM microcraphs of SFO

The oxide is used in photocatalysis and the knowledge of the optical gap (E_g) is of paramount utility to quantify the converted fraction of the solar flux. The light flux absorbed by the photocatalyst depends on the optical gap (E_g). The E_g value is calculated by using the well-known formula (Brahimi *et al.*, 2008):

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = K(h\nu - E_g) \quad (3)$$

Where hν is the photon energy; α the absorbance, *K* is a proportionality constant related to the material. The exponent *n* indicates the nature of the transition, 2 or 0.5 for direct transition and indirect transition, respectively. The gap (2.56 eV, Fig. 4) is obtained by extrapolating the straight line of the hν-axis. Such value results from the crystal field splitting of Fe^{3+} octahedrally coordinated with *d-d* characteristic. It is due to the breaking of orbital degeneracy in the Fe^{3+} complexes due to the presence of oxygen octahedra.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

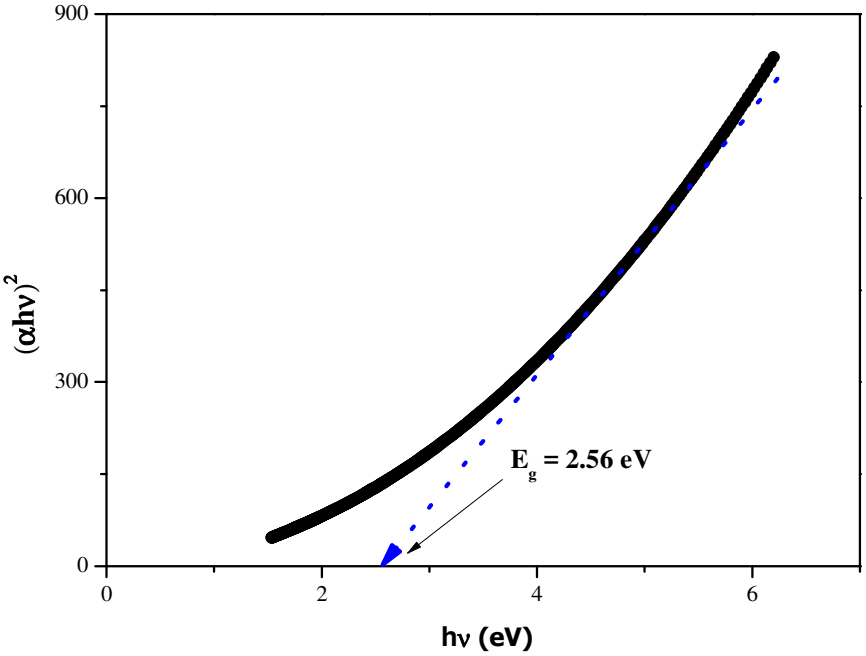


Fig. 4 The band gap energy of SFO.

3.2. Photocatalytic performance of catalysts

To determine the effect of the ratio $SrFe_{12}O_{19}$/ZnO that gives the best photoactivity, we realized a series of tests with an initial MR concentration of 20 mg/L, at free pH, and a dose (1 $g.L^{-1}$) and ambient temperature by varying the SFO/ZnO ratio.

Fig. 5 shows that that the photoactivity of the SFO/ZnO composite increases with raising the ZnO content. Significant degradation was obtained for the SFO/ZnO ratio (25/75) with an abatement of 100% after 4 h illumination. This is due to the activation of the CFO sites under visible light which forms radicals that contribute to the degradation of MR (Brahimi *et al.*, 2021). On the other side, the efficiency for the SFO/ZnO ratios (50/50) and (75/25) reaches 99 and 93 % respectively after 4 h upon visible irradiation. Such abatements are low compared to the ratio (25/75).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

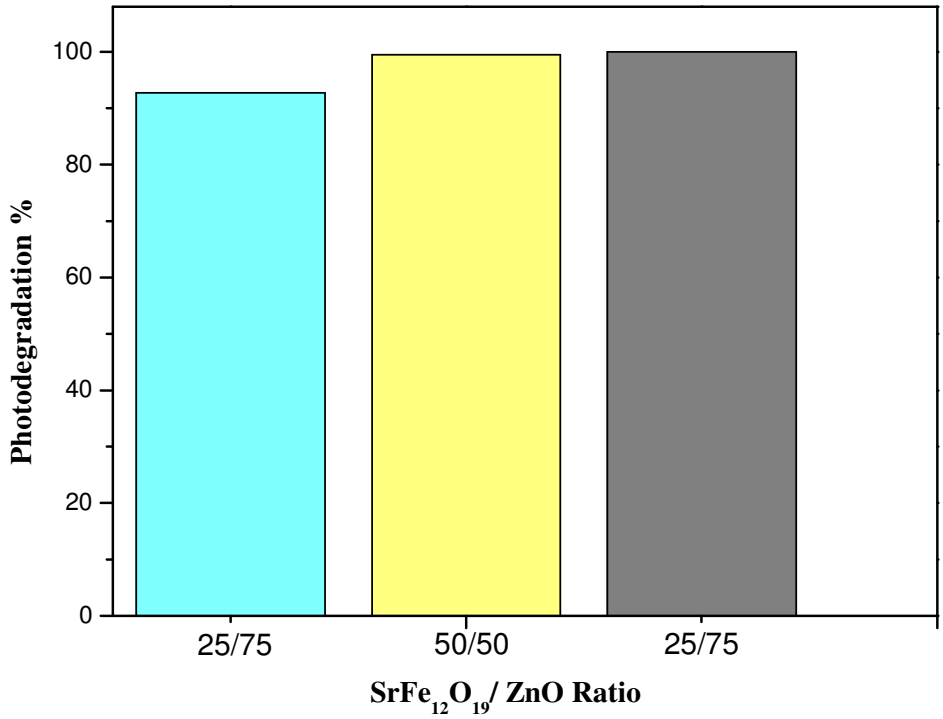


Fig. 5 Effect of the ratio of the heterosystem (SFO/ZnO) on the MR degradation kinetic under visible light. Experimental conditions: (C_o = 20 mg.L^{-1}, dose = 1 g.L^{-1}, pH ~ 5.5).

The influence of $SrFe_{12}O_{19}$/ZnO catalyst dose on the activity of MR degradation was also studied. The concentration C_o was set at 20 mg.L^{-1}, a mass ratio (25/75), at pH~ 5.5 (free pH) and at ambient temperature by varying the catalyst doses from 0.01 to 1 g.L^{-1}.

The final degradation rate increases as the dose of the catalysts increases (Fig.6), giving a better activity beyond 0.75 g.L^{-1}. This is simply due to the increasing number of photocatalytic sites with a larger surface for incident photons with a high number of radicals that can participate in the dye degradation (Boudechiche *et al.*, 2019). On the other hand, the photodegradation efficiency decreases with increasing the catalyst dose beyond 0.75 g.L^{-1}, this is due to the saturation of the solution by the high dose of catalysts

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

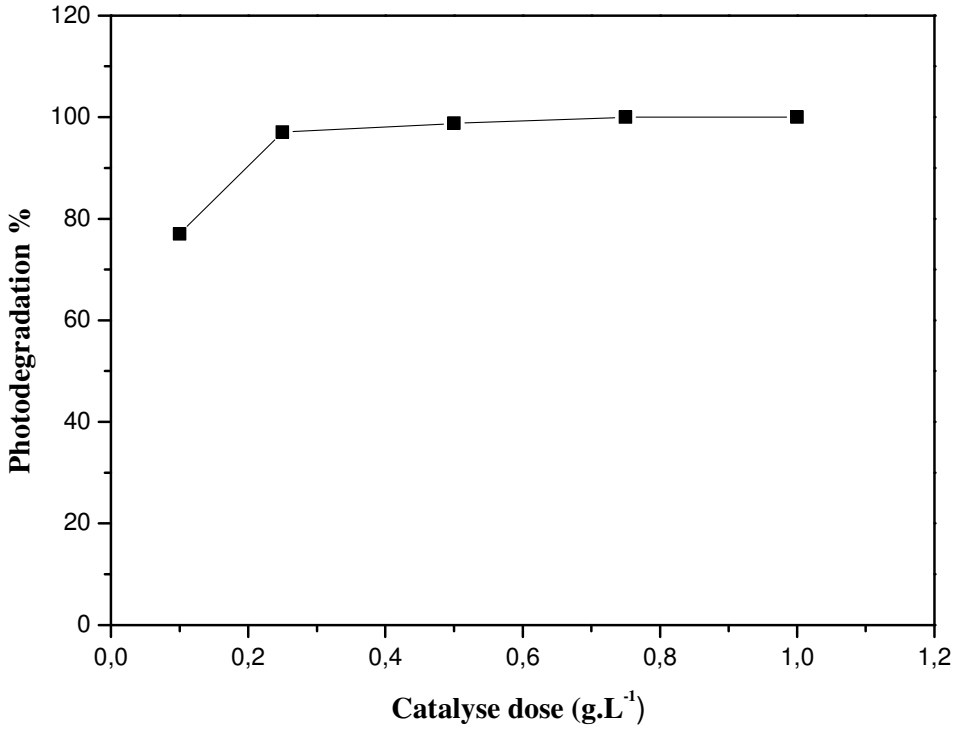


Fig. 6 Photodegradation yield of MR at various doses of the hetero-system [mass ratio of SFO / ZnO = 25/75; C_o = 20 mg.L^{-1}; free pH ~ 5.5].

The effect of pH on degradation is important because it influences the electrical surface charge of the catalyst. In order to study its influence on the degradation of the studied dye, 0.75 g of catalyst was introduced in 100 mL of MR (20 mg.L^{-1}), a mass ratio of the hetero system (25/75), at room temperature. The pH was adjusted between 3 and 10 using NaOH or H_2SO_4 and the results are shown in Fig.7

A good degradation yield of MR with initial pHs 10 and 7 gave a complete abatement of 100% within 4 h of illumination, although the photodegradation is slightly higher at neutral pH (Fig. 7).

Also, pH 10 gives also a total discoloration with a slightly shorter time. So, it would be attractive to continue the study at pH ~ 7, close to that of the natural aquatic environment.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

This result can be explained by the fact that the MR is a cationic dye and its photodegradation is favored in the basic medium and the photodegradation performance of SFO/ZnO for MR is enhanced in the basic condition (Elhadj *et al.*, 2019).

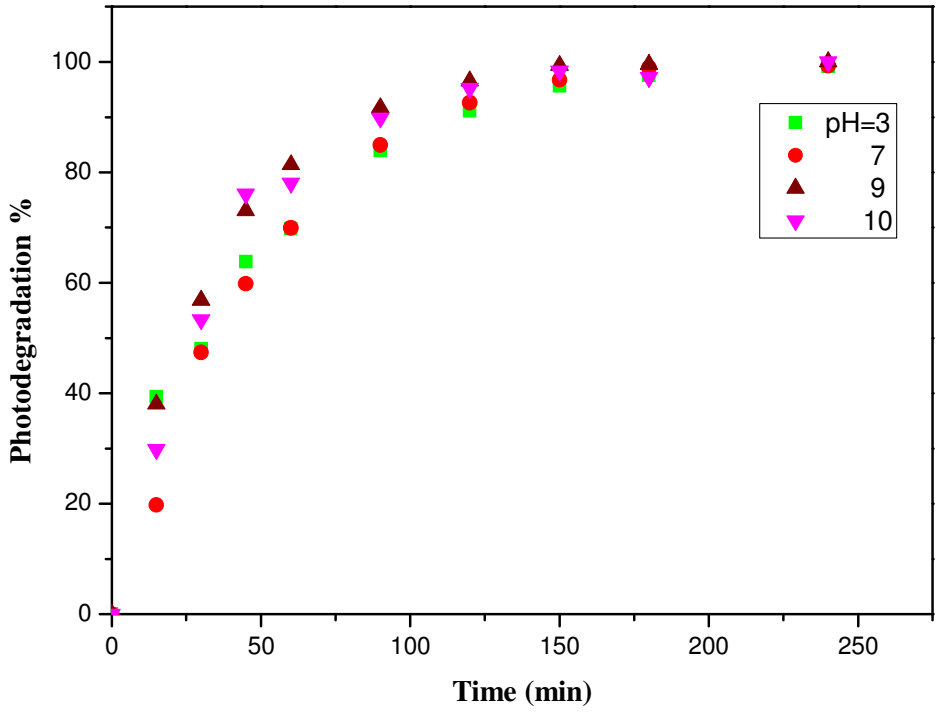


Fig. 7 The pH influence on the photo degradation yield of MR (C_o = 20 mg/L; dose = 0.75 $g.L^{-1}$; SFO/ZnO = 25/75).

The MR Photodegradation on SFO/ZnO was investigated by varying the concentration C_o from 10 to 40 $mg.L^{-1}$, with a mass ratio of the hetero-system (25/75), a dose of 0.75 $g.L^{-1}$, at optimal pH (free pH) and room temperature (Fig. 8).

As expected, the increase of C_o causes a decrease in the photo-integration yield (Fig. 11). Complete elimination of MR is obtained after 120 min, at 10 and 20 mg/L while the photodegradation yields reach 96 and 90% at 30 and 40 $mg.L^{-1}$, respectively after an illumination time of 180 min. This behavior can be related to the diminishing number of available sites on the catalyst SFO surface. Therefore, a high number of MR molecules would have an inhibitory effect on the photodegradation efficiency due to the lack of any direct contact between the SFO catalyst surface and MR Besides, many photons could be absorbed

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

by the MR molecules and hence did not reach the catalyst surface (Baaloudj *et al.*, 2021).

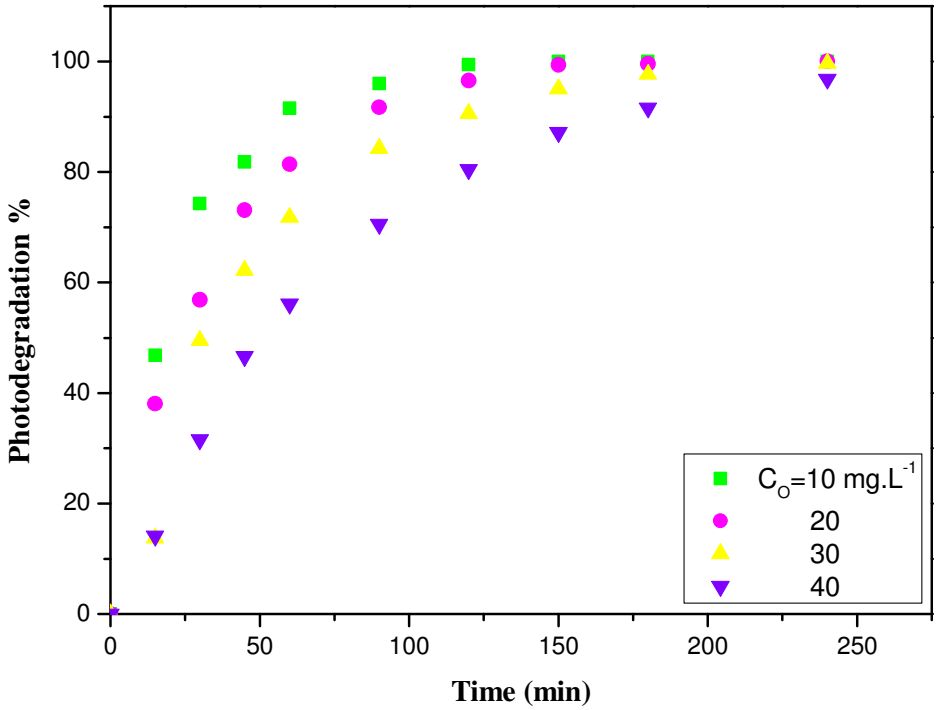


Fig. 8 Photodegradation efficiency of MR at different concentrations C_o [mass ratio SFO/ZnO 25/75, pH ~ 7, dose = 0.75 g L^{-1}].

3.3 Photodegradation Kinetic study of MR

In most studies on photo-catalysis, the photo-degradation kinetics of organic molecules is described as the first order (Mekatel *et al.*, 2019).

$$v = -\frac{dC}{dt} = k_{app}.C \qquad (4)$$

Where V is the degradation rate (mg.L^{-1}. Min^{-1}), $k_{app\ is}$ the apparent kinetic constant (min^{-1}), C is the MR concentration (mg.L^{-1}), and t is the irradiation time (min). The integration of this equation (with the limitation: $C = C_o$ when $t = 0$) leads to the following equation.

$$\ln\frac{C_o}{C} = k_{app}.t \qquad (5)$$

To check the order of the reaction, we have plotted Ln (C_o/C) against the irradiation time for different concentrations C_o (Fig. 11), the straight line clearly shows that the kinetic follows well a first-order model.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

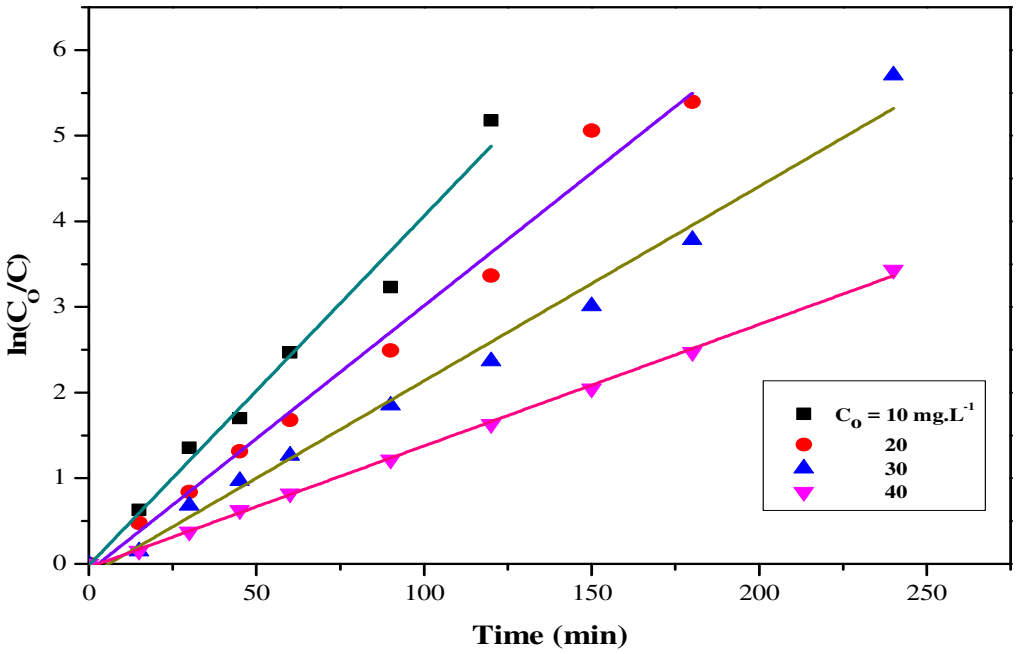


Fig. 9 The graphs of Ln (C_o/C) as a function of time for different values of the initial concentration of the MR dye at pH~ 7 , with a ratio of (25/75) and a dose of 0.75 g.L^1 and C_o = 20 mg.L^{-1}.

The relevant kinetic curves Ln (C_o/C) against illumination time for different concentration C_o has good linearity, indicating that the first-order apparent kinetic model simulates the kinetic of MR degradation with an apparent kinetic constant (k_{app}); this enables us to compute the initial rate (V_o) and $t_{1/2}$ (table1):

$$V_o = K_{app} C_o \quad (6)$$

The half-reaction time $t_{1/2}$ is given by the equation:

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln } 2}{K_{app}} \quad (7)$$

Table 1 The first order kinetics parameters at different concentrations C_o of the dye MR.

.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

First order

C_o (mg.L^{-1})	C_o (mg.L^{-1}) after adsorption	k_{app} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2	V_o (mg $L^{-1}min^{-1}$)
10	8.338	0.043	16.063	0.9797	0.359
20	17.257	0.029	23.128	0.9851	0.517
30	28.275	0.023	29.154	0.9863	0.672
40	35.391	0.014	48.475	0.9988	0.506

Conclusion:

In summary, in the present work, $SrFe_{12}O_{19}$ nanoparticles were successfully synthesized by nitrate route, and then characterized by both spectroscopic and morphological tools. The catalysts prepared were tested for MR dye degradation. A gap of 2.56 eV was extracted from the diffuse reflectance.The Maxilon Red dye photodegradation has successfully experimented on the hetro-system SFO/ZnO. The operating parameters namely the mass ratio of SFO/ZnO, the catalyst dose, the pH and initial MR concentration were optimized. SFO/ZnO (25%/75%) was found to give the best mass ratio in the degradation at neutral pH ~ 7 within 60 min with a percentage of 92% for MR concentration of 10 mg.L^{-1} under visible light. The MR Photodegradation was modeled with the first-order kinetics. Owing to these promising preliminary results, it will be further considered in future works

References:

Baaloudj, O. *et al.* (2020) 'A comparative study of ceramic nanoparticles synthesized for antibiotic removal: catalysis characterization and photocatalytic performance modeling', *Environmental Science and Pollution Research*, 28, pp. 13900–13912. doi: 10.1007/s11356-020-11616-z.

Baaloudj, O. *et al.* (2021) 'Synthesis and Characterization of ZnBi2O4 Nanoparticles : Photocatalytic Performance for Antibiotic Removal under Different Light Sources', *Applied Sciences (Switzerland)*, 11(9), p. 3975. doi: 10.3390/app 11093975.

Badi, N., Khasim, S. and Pasha, A. (2019) 'Synthesis and characterization of urea ‑ doped MgZnO nanoparticles for electronic applications', *Applied Physics A*, pp. 1–8. doi: 10.1007/s00339-019-3149-9.

Benrighi, Y. *et al.* (2021) 'Photocatalytic performances of ZnCr2O4 nanoparticles for

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

cephalosporins removal: Structural, optical and electrochemical properties', *Optical Materials*, 115, p. 111035. doi: 10.1016/j.optmat.2021.111035.

Boudechiche, N. *et al.* (2019) 'Comparative study on removal of two basic dyes in aqueous medium by adsorption using activated carbon from Ziziphus lotus stones', *Microchemical Journal*, 146(October 2018), pp. 1010–1018. doi: 10.1016/j.microc.2019.02.010.

Brahimi, B. *et al.* (2021) 'Enhanced photodegradation of acid orange 61 by the novel hetero-junction CoFe2O4/AgCl', *Optical Materials*, 121(September), p. 111576. doi: 10.1016/j.optmat.2021.111576.

Brahimi, R. *et al.* (2008) 'Physical properties of CuAlO2 single crystal', *Journal of Crystal Growth*, 310(19), pp. 4325–4329. doi: 10.1016/j.jcrysgro.2008.07.035.

Choy, Y., Wang, J. and Bee, G. (2014) 'Structural and magnetic studies of SrFe 12 O 19 by sol-gel method', *Procedia Engineering*, 76, pp. 45–52. doi: 10.1016/j.proeng.2013.09.246.

Elhadj, M. *et al.* (2019) 'Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption and photocatalysis', *Separation Science and Technology*, 0(0), pp. 1–19. doi: 10.1080/01496395.2019.1577896.

Elhadj, M. *et al.* (2020) 'Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption and photocatalysis: equilibrium, isotherms, kinetics, and thermodynamic studies', *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 55(5), pp. 867–885. doi: 10.1080/01496395.2019.1577896.

Hen, H. A. O. C. *et al.* (2021) 'Avalanche solar blind photodetectors with high responsivity based on MgO / MgZnO heterostructures', 8(4), pp. 785–793.

Huso, J. *et al.* (2011) 'ZnO and MgZnO Nanocrystalline Flexible Films : Optical and Material Properties', 2011, pp. 22–28. doi: 10.1155/2011/691582.

Jayapandi, S. *et al.* (2020) 'Enhanced visible light photocatalytic performance of SnO2 nanoparticle co-doped with (Co, Nb) for organic dye degradation', *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(13), pp. 10689–10701. doi: 10.1007/s10854-020-03618-x.

Kenfoud, H. *et al.* (2020) 'Photocatalytic reduction of Cr(VI) onto the spinel CaFe2O4 nanoparticles', *Optik*, 223(June), p. 165610. doi: 10.1016/j.ijleo.2020.165610.

Mekatel, E. *et al.* (2019) 'Combined Adsorption/Photocatalysis Process for the Decolorization of Acid Orange 61', *Arabian Journal for Science and Engineering*, 44(6), pp.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

5311–5322. doi: 10.1007/s13369-018-3575-6.

Mishra, D. D. and Tan, G. (2018) 'Visible photocatalytic degradation of methylene blue on magnetic SrFe12O19', *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 123(July), pp. 157–161. doi: 10.1016/j.jpcs.2018.07.018.

Rhaman, M. M. *et al.* (2020) 'Visible-light responsive novel WO3/TiO2 and Au loaded WO3/TiO2 nanocomposite and wastewater remediation: Mechanistic inside and photocatalysis pathway', *Journal of Water Process Engineering*, 36(January), pp. 1–8. doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101256.

Sanida, A. *et al.* (2017) 'Development, characterization, energy storage and interface dielectric properties in SrFe12O19 / epoxy nanocomposites', *Polymer*, 120, pp. 73–81. doi: 10.1016/j.polymer.2017.05.043.

Shakoor, S. (2016) 'REMOVAL OF DYES FROM CONTAMINATED WATER USING LOW COST ADSORBENTS THESIS SUBMITTED FOR THE AWARD OF THE DEGREE OF Doctor of Philosophy IN APPLIED CHEMISTRY'.

Sheshdeh, R. K. *et al.* (2014) 'Equilibrium and kinetics studies for the adsorption of Basic Red 46 on nickel oxide nanoparticles-modified diatomite in aqueous solutions', *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 45(4), pp. 1792–1802. doi: 10.1016/j.jtice.2014.02.020.

Singh, J. *et al.* (2011) 'Structural and hydrogenation studies of ZnO and Mg doped ZnO nanowires', *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(4), pp. 3748–3754. doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.04.010.

Xie, T. *et al.* (2013) 'Novel heterojunction Bi2O3/SrFe12O 19 magnetic photocatalyst with highly enhanced photocatalytic activity', *Journal of Physical Chemistry C*, 117(46), pp. 24601–24610. doi: 10.1021/jp408627e.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Evaluation de l'effet protecteur de *Plantago albicans* L contre l'inflammation induite par le zylène

Ramdane Farah
MCA Université Echahid Hamma Lakhder El Oued, Faculté des Sciences de la Nature et de la vie. El 'Oued BP 789. 39000 . Algeria Email: farahramdane@yahoo.fr

Hdoud Hadjer
Master Université Echahid Hamma Lakhder El Oued, Faculté des Sciences de la Nature et de la vie. El 'Oued BP 789. 39000 . Algeria

Hamdaoui Narimen
Master Université Echahid Hamma Lakhder El Oued, Faculté des Sciences de la Nature et de la vie. El 'Oued BP 789. 39000 . Algeria

Résumé:

L'inflammation est une réaction défensive fondamentale du corps, aux dommages de tissus qui peut être provoquée par de nombreux stimuli (agents infectieux, interactions antigène-anticorps, lésions tissulaires), par des produits chimiques nocifs, agents microbiens. Cependant, cette réaction se traduit par des symptômes plus ou moins pénibles décrits comme rougeur, chaleur, douleur et gonflement. La présente étude visait à évaluer l'effet de l'extrait brut de la plante *Plantago albicans* sur des rats enflammés au zylène sur l'oreille droite. Les résultats ont montrés que l'administration quotidienne d'extrait aqueux de cette plante aux rats a entrainé une inhibition très hautement significative ($P < 0.001$) de l'œdème que le medicament de reference, ainsi cet extrait a montré une activité antipyrétique par la diminution significative de la température corporelle des rates enflammées.

Mots clé : *Plantago albicans*, Sahara, Inflammation, Œdème, Xylène.

Introduction:

Selon les estimations de l'Organisation mondiale da la santé, plus de 80% de la population mondiale, surtout dans les pays sous développés, ont recours aux traitements traditionnels pour satisfaire leurs besoins en matière de santé et de soins primaires (Farnsworth et al.,1985; Dele Koko et al.,2011) L'Algérie possède un riche patrimoine de ressources médicinales et alimentaires utilisées traditionnellement pour traiter plusieurs maladies, dont le diabète, les maladies cardiovasculaires et d'autres pathologies (Kambouche et al.,2011). Malgré cette diversité, les potentialités thérapeutiques de la plupart des plantes médicinales restent à découvrir. Faute d'appui scientifique, leur usage est souvent contesté, et leur efficacité est souvent remise en question dans les sociétés industrialisées (Amar et al.,2010). Ces espèces végétales d'aussi grande importance pour la santé des populations méritent d'être étudiées scientifiquement pour leur meilleure utilisation. Ce d'autant plus que la flore d'Algérie est riche et variée, mais demeure très peu exploitée scientifiquement (Basli et al.,2012). *Plantaginaceae* est la famille des plantes herbacées, rarement ligneuses à la base,

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

portant des feuilles en rosette basale opposées ou alternes basale opposées ou alternes (Quézel et Santa, 1963). Epis portés sur des tiges bien nette dréssées ou à base couchée sur le sol (Ozenda, 1977). Les espèces de ce genre sont utilisées comme antioxydantes, antivirales, immunomodulatrices, et anti-inflammatoires (Samout., 2016) parmi les, *Plantago albicans L* qui est une plante vivace, herbacée à long gradient d'altitude. Très commun en Algérie, on le rencontre sur les Hauts Plateaux et dans la région présaharienne, mais il est plus rare dans le Tell littoral (Benhamada-Driouèche et al., 1998).

Problematique:

Le traitement actuel de l'inflammation fait appel aux anti-inflammatoires stéroïdiens (glucocorticoïdes) et non stéroïdiens comme l'aspirine. Ces molécules bien qu'étant efficaces présentent le plus souvent des effets indésirables qui peuvent gêner leur utilisation au long cours (Rahmani et al., 2016). Est il possible de donner une idée scientifique à l'utilisation de cette plante en médecine traditionnelle comme anti-inflammatoires et antipyrétiques sans avoir des risques de toxicité?

Matérials and methodes:

Matériel végétal

La plante *Plantago albicans L* a été récoltée à partir de la région d' Oued Souf en 2018. Après la récupération de la plante, les parties aériennes sont nettoyées puis mises à sécher à l'abri de la lumière et d'humidité à la température ambiante jusqu'à l'utilisation. L'identification de la plante a été faite par le Dr HILLIS Youssef au Centre de Recherche en Zones Arides et semi Arides (CRSTRA) de Touggourt.



Fig1. *Plantago albicans L* (Oued souf,2018)

Matériel animal

Dans cette étude nous avons utilisé 15 rates femelles de type *Wistar* Albinos, pesant entre 170 g et 234 g au début de l'expérimentation, ces rates provenant de l'animalerie de Depatement de Biologie de l'Université de Batna. Les rates ont été séparées dans des cages aléatoirement. Ils ont été libres et accès à l'eau et l'alimentation (maïs, son de blé). Les animaux ont été

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

utilisés pour l'étude *in vivo* après une période d'adaptation de deux semaines; aux conditions de l'animalerie, à une température ambiante. Sur la base des cages est déposée une épaisse couche de copeaux de bois renouvelée chaque jour.

Préparation d'extrait aqueux

La poudre végétale de (*plantago albicans L*) a été soumise à une ébullition dans l'eau distillée pendant 30 min dans un bain-marie. Ensuite l'extrait a été filtré et séché à 45°C par un rotavapeur. Enfin le résidus sec obtenu a été pesé, et conservé à une température de +4°C jusqu'a son utlisation (Kaneria et al.,2012).

Tests phytochimiques

Les tests phytochimiques sont des tests qualitatifs utilisées pour la révélation de la présence de quelques métabolites secondaires contenus dans un organe végétal, tels que les alcaloïdes, les flavonoïdes, les saponosides …ect (NGeussan *et al.* 2009; Chew *et al*. 2009).

Expérimentation animale

Activité anti-inflammatoire

Afin de mettre en évidence l'effet préventif de la plante *Plantago albicans* contre l'inflammation la méthode décrite par Anyasor et Ijituyi (2018) a été adoptée. vinght rates femelles *Wistar* albinos ont été utilisées. Elles ont été réparties comme suit; un témoin et un contrôle sans traitement, et les deux autres sont traitées par l'extrait aqueux à la dose 500mg /kg et le médicament Diclofénac de sodium 5mg/kg respectivement. Une heure après administration de l'extrait et le médicament, les rates ont été enflammées par l'injection de xylène, chaque rate a reçue une dose 200 µl de xylène pure à l'aide d'un micropipette sur les surfaces antérieures du lobe de l'oreille droite. L'oreille gauche était considérée comme témoin. Les rates ont été sacrifiées après 24 heurs d'application du xylène. L'activité anti-inflammatoire a été évaluée par la détermination du pourcentage d'inhibition de l'oedème formée, l'épaisseur de l'oreille est mesurée avant et une demi-heure après l'induction de l'inflammation par un pied à coulisse digital. Le pourcentage d'inhibition de l'oedème est calculé par la différence de l'épaisseur avant et après l'application de xylène selon la formule suivante : % inhibition= A-B/A

A représente la différence moyenne du volume d'augmentation de la patte des rates du lot témoin et B représente la différence moyenne du volume d'augmentation de la patte des rates des lots traités.

Activité antipyrétique

Dans cette partie nous avons évalué l'effet antipyrétique de l'extrait aqueux de *plantago albicans L*. la température rectale de chaque rate a été prise avec un thermomètre électronique de précision. Cette température a été mesurée 30 min après le traitement (Kolawole et Dapper, 2015).

Results and discussions:

Une recherche chimique préliminaire a été effectuée dans le but de mettre en évidence de métabolite secondaire. Les resultats ont montrés que les polyphénoles, flavonoïdes, les

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

alcaloïdes et les stérols sont les plus fréquents dans la partie aérienne. Par contre les terpènes et sucre réducteur sont absents dans l'extrait aqueux de *plantago albicans L.* L'inflammation est une réaction de défense de l'organisme à diverses agressions qui peuvent être d'origine physique, chimique, biologique (réponse immunitaire) ou infectieuse (Ndiaye et al.,2006). La réaction inflammatoire peut provoquer parfois des effets délétères (Iwalewa *et al.*, 2007; Medzhitov, 2010). Parmi les substances inflammatoires se trouve un agent irritant; le xylène qui peut conduire à une inflammation aigue induisant une accumulation de liquide et la formation d'un oedème (Okoli *et al.*, 2007). Après injection de xylène et le suivi des rates pendant 24h. Le volume de l'oedème chez tout les groupes a été mesuré (mm). Cet œdème dépend de la participation de kinines et de leucocytes nucléaires et des prostaglandines (Khabbal et al., 2006). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure (1), une diminution très hautement significative de l'oedème de l'oreille droite a été observée chez le groupe administré l'extrait (500mg/kg) et le groupe traité par le medicament de référence diclofenac en comparaison avec le groupe témoin enflammé. Cette réduction au niveau du volume de l'oedème est due à une inhibition de la formation de prostaglandine qui est en accord avec l'étude de Amraeui et al.(2015).

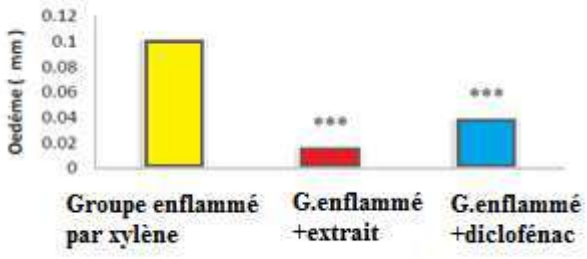


Fig2. Variation du volume de l'oedeme

Après détermination des volumes de l'oedème pour chaque groupe, le taux d'inhibition de l'apparition de cette réaction inflammatoire à été calculé. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure (2), cette dernière montre qu'il existe une augmentation très hautement significative de l'inhibition de l'oedème de l'oreille droite chez le groupe traité par l'extrait de *Plantago albicans* à la dose de (500mg/kg), cet effet était plus important avec un taux d'inhibition (80 %) que le groupe traité par le diclofénac 5mg/kg (59%). Ce qui concorde avec le rapport de Anyasor *et al* (2018), qui a montré que l'extrait d'hexane à 10% et 20% des feuilles de *Costus afer* qui inhibe la formation de l'oedème induit par xylène à un pourcentage de 82.02% et 96.62 % respectivement.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

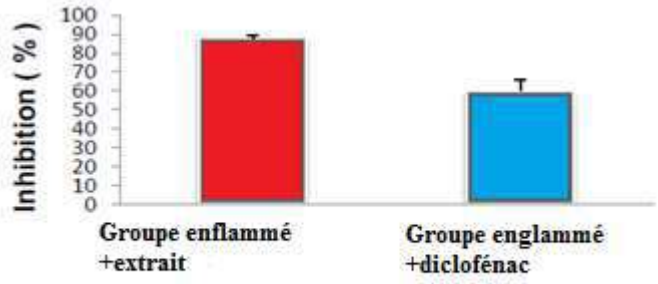


Fig3. Pourcentage d'inhibition de l'oedéme

Quelques heures après l'injection de xylène chez les rates, l'inflammation de l'oreille a entraîné une augmentation de température corporelle, la mesure de cette température chez tout les groupes a montré le rôle important d'administration de l'extrait aqueux de cette plante ce qui a donné une diminution très hautement significative et plus importante de la température corporelle chez le groupe traité avec l'extrait que le groupe traité avec médicament en comparaison avec le groupe enflamé. L'activité antipyrétique peut etre contribuée aux médicaments et ou composés bioactif qui ont un effet inhibiteur sur la biosynthèse des prostaglandines tels que les alcaloides et les flavonoides (Kolawole et al,.2016). Egalament les stérols et les polyterpènes possèdent une propriété antiinflammatoire, qu'on a bien montré l' existence de stérol dans l'extrait de *Plantago albicans* sans oublié l'effet antipyritique important des flavonoides (Okoli et al, 2007).

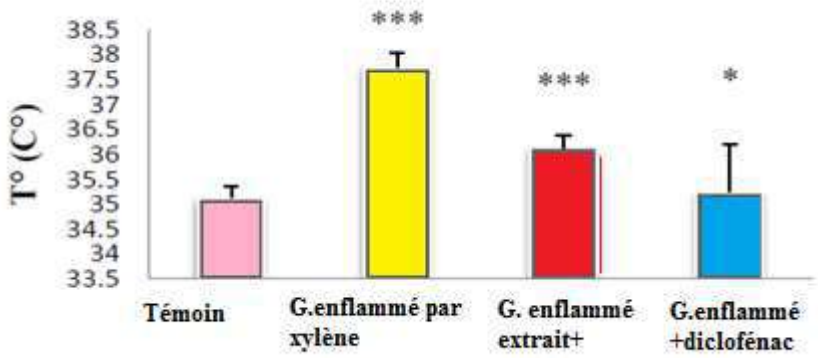


Fig4. Variation de la température corporelle chez tous les groupes

Conclusion:

Les resultats de l'activité anti-inflammatoire de *Plantago albicans* montre pour la première fois son potential important pour l'inhibition des effets délèteres provoqués par l'inflammation aigue de xylène sur la patte des rates, ce qui est plus intéréssant de faire des études plus appronfondies sur cette espèce afin de préciser le métabolite responsable de cette activité ou d'autres activités attribuées à cette plante.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Références bibliographiques:

Amar A., Harrache D., Atmani F., Bassou G., Grillon F. (2010), *Effet de Parietaria officinalis sur la cristallisation de l'oxalate de calcium dans l'urine*, Phytothérapie **8**:342-347.

Amraei M., Bagrezaei F., Taghinejad H., Mohamadpour S., Maleki F.(2015), *Hydroalcoholic Extract of Matricaria chamomilla effectively reduces inflammation induced by xylene in rat*, Journal of Basic Research in Medical Sciences **2(2):**30-36

Anyasor GN., Ijituyi OH. (2018), *Formulated hexane fraction of Costus afer leaves balm suppressed xylene induced topical inflammation in rat model*, American Journal of Physiology Biochemistry and Pharmacology **7 (2)** :54–60

Basli A., Chibane M., Madani K, Okil N. (2012), *Activité antibactérienne des polyphénols extraits d'une plante médicinale de la flore d'Algérie : Origanum glandulosum Desf*, Phytothérapie **10**:2-9.

Benhamada-Driouèche N., Aidoud-Lounis F., Hanifi N., Djebbar R. (2021), *Variabilités morphologiques de quelques populations de Plantago albicans L. le long d'un transect nord-sud dans la région du Sud-Oranais (Ouest algérien)*, Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement **25** (1): 8-20

Chew Y L., Goh JK., Lim YY. (2009), Assessment *of in vitro antioxidant capacity and polyphenolic composition of selected medicinal herbs from Leguminosae family in Peninsular Malaysia*, Food Chemistry **119**:373-378.

Dele Koko IKE., Djego J., gbenou J. (2011), *Etude phytochimique des principales plantes galactogènes et emménagogues utilisées dans les terroirs riverains de la zone cynégétique de la Pendjari*, The International Journal of Biological and Chemical Sciences **5 (2)**: 618-633.

Farnsworth NR., Akerele O., Bingel A S., Soejarto DD.,Guo Z. (1985), *Medicinal plants in thearapy*, Bull World Health Organ **63**: 965- 981.

Iwalewa, E.O., McGaw, L. J., Naidoo, V., Eloff, J.N. (2007), *Inflammation: the foundation of diseases and disorders. A review of phytomedicines of South African origin used to treat pain and inflammatory conditions*. African Journal of Biotechnology **6 (25)**: 2868-2885

Khabbal H., Ait El Kadi M., Alaoui A., Faouizi Mg A. Cherrah Y. (2006), Phytothérapie,**5**: 227-229.

Kambouche N., Merah B., Derdour A., Bellahouel S., Benziane MM., Younos C., Firkioui M., Bedouhene S., Soulimani R. (2009), *Etude de l'effet antidiabétique des saponines extraites d'Anabasis articulata (Forssk) Moq, plante utilisée traditionnellement en Algérie*, Phytothérapie **7**: 197-201.

Kaneria M., Kanani B., Chanda S. (2012), *Assessment of effect of hydroalcoholic and decoction methods on extraction of antioxidants from selected Indian medicinal plants*, Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine: 195-202

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Kolawole T., Dapper V.(2016), *Anti-pyretic and anti-inflammatory effects of the methanolic extract of the rind of Citrullus lanatus on albino Wistar rats*. *Journal of Medicinal Plants Research,* **10 (9)**: 108-112.

Medzhitov R. (2010). *Inflammation 2010: new adventures of an old flame*, Cell, **140 (6)**: 771-776.

N'guessan K., Kadja B N., Zirihi G., Traoré D., Aké-Assi L. (2009), *Screening phytochimique de quelques plantes médicinales ivoiriennes utilisées en pays Krobou (Agboville, Côte-d'Ivoire)*, Sciences & Nature **6 (1)**:1 - 15.

Ndiaye M., Sy Gy., Dièye AM., Touré MT., Faye B.(2006), *Evaluation de l'activité anti-inflammatoire de feuilles d'Annona reticulata (Annonaceae) sur l'oedème aigu de la patte de rat indidt par la carragénine*, Pharmacopée et médecine traditionnelle africaine XIV: 179-186

Okoli CO., Akah PA., Nwafor SV., Anisiobi AI., Ibegbunam I N., Erojikwe O. (2007), *Anti inflammatory activity of hexane leaf extract of Aspilia africana C.D. Adams*. Journal of Ethnopharmacology **109**: 219-225.

Quézel P ., Santa, S.(1963), *Nouvelle flore d'Algérie et des régions désertiques méridionales*, Tome 2, Editions CNRS, Paris, p 1170

Ozenda P. (1977), Flore et végétation du Sahara, 2emeed, Centre National de la Recherche scientifique, Paris, p 622.

Rahmani S., Belboukhari N., Sekkoum K., Cheriti A. (2016), *Evaluation de l'activité anti-inflammatoire d'extraits aqueux de feuilles Limoniastrum feei (Plumbaginacea)*, Algerian journal of arid environment, **6(1)**: 80-86

Samout N., Ettaya A., Bouzenna H., Ncib S., Elfeki A., Hfaiedh N. (2016), *Beneficial effects of Plantago albicans on high-fat diet-induced obesity in rats*. Biomedicine & Pharmacotherapy **84**: 1768-1775.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

ELECTRODEPOSITION DE LA POLYANILINE SUR AA2024-T3: INFLUENCE DU POTENTIEL SUR LE MECANISME DE NUCLEATION ET DE CROISSANCE

Mouna Mrad
PhD, Unité de Recherche Electrochimie, Matériaux
Et Environnement UREME (UR17ES45), Faculté Des Sciences de
Gabès, Université de Gabès, Cité Erriadh, 6072 Gabès, Tunisia; e-mail:
mouna.mrad@yahoo.fr

Wafa Sassi
Associate Professor, Unité de Recherche Electrochimie, Matériaux
Et Environnement UREME (UR17ES45), Faculté Des Sciences de Gabès,
Université de Gabès, Cité Erriadh, 6072 Gabès, Tunisia; e-mail:
wafa.sassi@issatgb.u-gabes.tn

Résumé:
La chronoampérométrie a été utilisée pour déposer la polyaniline (PANI) sur l'alliage d'aluminium AA2024-T3 à partir d'une solution aqueuse 0.5M H_2SO_4 +0.5M aniline. L'électropolymérisation s'est déroulée pendant 35min en appliquant différents potentiels (E_{pol}): 0.90V, 0.10, 0.1V/ECS.

L'étude des courbes chronoampérométriques enregistrées lors de l'électrodéposition des films de PANI sur AA2024-T3 a souligné l'influence du E_{pol} sur le mécanisme de nucléation et de croissance (MCN) du polymère. Pour 0.90V, il était question d'un MCN à nucléation progressive et une croissance en 3D. E_{pol} égal à 1.00V est associé à une nucléation progressive suivie d'une croissance bidimensionnelle. Le modèle de MCN issu de 1.10V est traduit par un modèle combiné. Il semble qu'un potentiel de 1.00V assure la formation d'un film suffisamment arrangé.

Mots Clés : Polyaniline, AA2024-T3, électrodéposition, potentiel, MCN

Introduction:

Durant ces dernières décennies, un fort intérêt pour les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) a été marqué. Ces matériaux sont des macromolécules présentant des systèmes π conjugués ayant la propriété de transporter des charges (électrons ou trou) et de passer donc, de l'état isolant à l'état conducteur (Namsheer et Chandra, 2021). En effet, en raison de leurs conductivités et leurs électroactivités, les PCI sont de plus en plus utilisés dans des

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

applications technologiques qui étaient auparavant réservées aux semi-conducteurs inorganiques (Lu et al., 2021).

Nombreuses sont les méthodes utilisées pour déposer des couches minces de PCI sur des matériaux métalliques : physiques, chimiques et électrochimiques (Namsheer et Chandra, 2021). L'électrodéposition se montre attrayante dans la mesure où elle offre l'avantage de déposer le polymère in-situ sur le substrat métallique tout en éliminant les problèmes de mise en œuvre (Piotr et al. 2021). En outre, elle permet d'étudier les étapes impliquées dans le mécanisme de nucléation et de croissance du polymère (MCN). Également, l'électrodéposition offre la possibilité de contrôler l'épaisseur, la morphologie et le degré de dopage du polymère tout en agissant sur les paramètres électrochimiques d'une part (courant imposé, potentiel d'électrode appliqué respectivement pour les modes galvanostatique et potentiostatique ainsi que le nombre de cycle pour le mode potentiodynamique) et ceux de l'électrolyte de synthèse d'autre part (composition, pH...) (Piotr et al. 2021).

Cependant, lors de l'électrodéposition du PCI sur des matériaux métalliques, la dissolution du substrat oxydable dans le milieu de polymérisation a lieu souvent à des potentiels moins anodiques que celui de l'oxydation du monomère altérant ainsi le processus et la qualité du dépôt (Biallozor et Kupniewska, 2005).

Dans ce contexte, la recherche portant sur la polyaniline (PANI), élaborée par polymérisation oxydative de l'aniline, est opportune en électrochimie (Buron et al, 2011). En effet, les propriétés électriques, optiques et électrochimiques font de la PANI un composé unique dans la famille des PCI. L'électropolymérisation de PANI est généralement effectuée dans des milieux aqueux acides dont l'électrolyte support est HCl ou H_2SO_4 via un mode galvanostatique, potentiostatique et potentiodynamique (Obaid al., 2014).

Problématique:

Il est question d'élaborer par chronoampérométrie, la polyaniline sur l'alliage d'aluminium AA2024-T3 à partir d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (0.5M) contenant 0.5M d'aniline et de mettre le point sur l'influence du potentiel d'électropolymérisation imposé (E_{pol}) sur le mécanisme de nucléation et de croissance de PANI déposée.

Matériaux et Méthodes:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

L'alliage d'aluminium de type AA2024-T3, retenu pour cette étude, se présente sous la forme d'une tôle de dimensions (125 × 80 × 1.6mm). La composition nominale de cet alliage est présentée dans le tableau 1.

Elément	Cu	Cr	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	Zn	Autres	Al
% (en masse)	3.8-4.9	0.1	0.5	1.2-1.8	0.3-0.9	0.5	0.15	0.25	0.15	Base

Tableau 1. Composition chimique, en pourcentage massique, de l'alliage AA2024–T3 (MatWeb , 2008)

Les substrats métalliques sont dégraissés par ultrason dans l'acétone durant 5 minutes. Ils sont par la suite lavés avec de l'eau distillée et séchés sous un flux de N_2. Les électrodes de travail sont définies par une surface rectangulaire de 0.5cm^2 et le reste des échantillons est recouvert par un mélange de cire d'abeille et une résine colophonique (3 :1) (Fig.1).

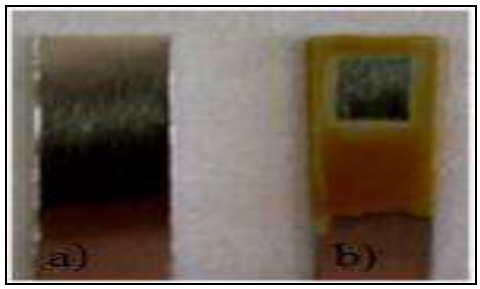


Fig1. (a) Alliage AA2024-T3 ayant subi un dégraissage par l'acétone; (b) Electrode de travail

L'électropolymérisation de l'aniline sur AA2024-T3 a été réalisée par chronoampérométrie dans une solution aqueuse de H_2SO_4 (0.5M) dissolvant 0.5M d'aniline (pH=2.3). L'électrolyte est maintenu à température ambiante (25°C) et sans agitation.

L'électrodéposition a été effectuée dans une cellule électrochimique contenant trois électrodes: l'électrode de travail (alliage d'aluminium AA2024-T3), l'électrode de référence (calomel saturée) et la contre électrode (platine). Ces électrodes sont reliées directement à un Potentiostat/Galvanostat "Model Radiometrer-Voltlab PGZ 100" placé dans une cage faradique.

Résultats et Discussion :

Avant d'entamer l'électropolymérisation de l'aniline, il s'est avéré nécessaire d'étudier le comportement électrochimique du substrat AA2024-T3 dans le milieu électrolytique.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

La figure2 illustre le voltamogramme cyclique enregistré directement après l'immersion du substrat métallique dans une solution aqueuse de 0.5M H_2SO_4.

Le balayage aller montre un pic anodique (M) à environ 0.00V. Selon Moutarlier et al., ce pic est absent pour l'aluminium pur (Moutarlier et al, 2004). Il est suggéré lié à l'activité des particules métalliques phase-S caractéristiques de la microstructure de AA2024-T3, enrichies en cuivre (Al-Cu-Mg) qui se dissolvent dans un milieu acide (Moutarlier et al, 2004).

Au delà du pic M, l'augmentation du courant traduit la formation d'une couche anodique sur l'alliage. En fait, en présence de l'acide sulfurique, la pellicule hydratée des oxydes d'aluminium réagit avec les anions bisulfate donnant naissance à divers complexes. Le mécanisme de complexation est donné par les équations Eq.1 et Eq.2 (Lozada et al, 2014).

Les complexes sont solubles dans les conditions aqueuses: ils se désorbent de la surface laissant des sites actifs libres sujets à de nouvelles attaques par les anions HSO_4^- et/ou SO_4^{2-}.

$$4Al + nH_2O + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3(H_2O)_n \quad \text{(Eq.1)}$$

$$Al_2O_3(H_2O)_n + 3HSO_4^- + 3H^+ = Al_2[(SO_4)_3(H_2O)_n]_{ads} + 3H_2O \quad \text{(Eq.2)}$$

Le balayage retour est caractérisé par une diminution de la densité du courant pour des potentiels supérieurs à 1.00V. Ce comportement peut être lié au phénomène de désorption des complexes à base d'aluminium-sulfates (Fig.2). En outre, le voltamogramme dévoile l'apparition d'un pic anodique (M') à un potentiel de 0.00V. Tout comme le pic M, M' est attribué à l'activité des particules Al-Cu-Mg.

La Figure.2 regroupe également les trois premiers voltmogrammes enregistrés dans la solution d'électropolymérisation. Le 1er voltamogramme souligne que: (i) les pics M et M' perdent d'intensité et se décalent vers des potentiels légèrement plus cathodiques ; (ii) les densités de courant ont remarquablement diminué. Cette réponse électrochimique est, sans doute, liée à la passivation de la surface métallique en présence du monomère qui, en s'adsorbant à la surface métallique, joue le rôle d'un inhibiteur.

En examinant le 2éme voltamogramme, on note: (i) la persistance du pic M ayant perdu d'intensité en raison du phénomène de passivation; (ii) l'apparition, à ≈0,95V, d'une activité anodique reliée à l'oxydation du monomère. Ce phénomène ne se montre réversible qu'au niveau du 3ème voltamogramme.

Ainsi, les potentiels d'électropolymérisation de la polyaniline sur l'alliage d'aluminium AA2024-T3 par chronoampérométrie (E_{pol}) sont sélectionnés appartenant à l'intervalle [900;

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

1100mV] en raison d'un pas de 100mV. Soient des potentiels de l'ordre de 0.90, 0.10, 1.10V/ECS.

La Fig.3a illustre les courbes i=f(t) enregistrées lors de d'électropolymérisation de l'aniline. L'évolution temporelle du courant est caractérisée par trois stages distincts: (i) Au début de l'essai (Fig.3b), le courant diminue pour atteindre un minimum après un certain temps τ dit d'induction (Martins et al, 2008); (ii) En seconde étape, le courant augmente exponentiellement; (iii) Après avoir atteint son maximum, le courant diminue progressivement vers un état de stabilité.

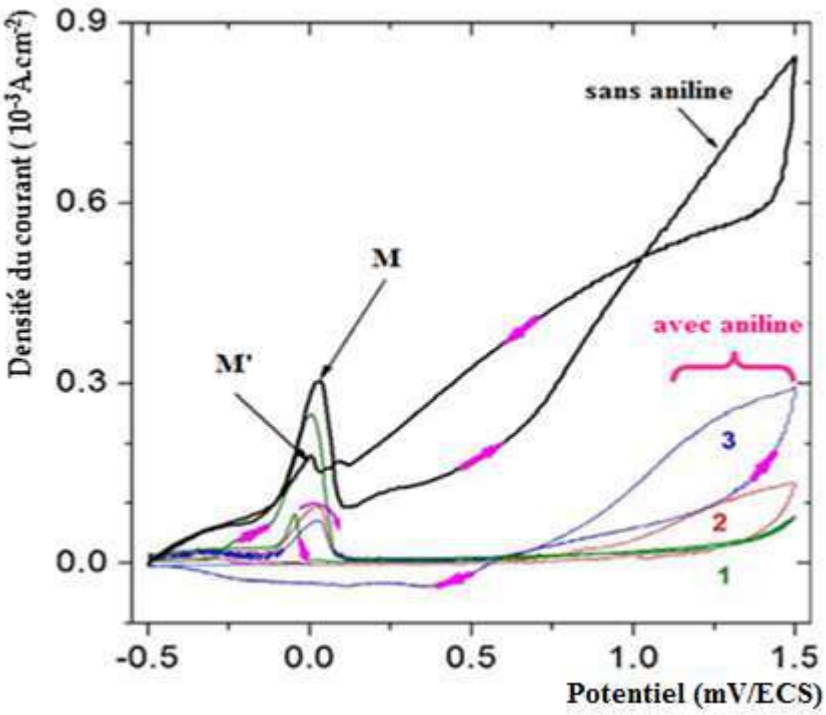


Fig.2: Voltammogrammes cycliques enregistrés pour l'alliage AA2024-T3 dans une solution aqueuse 0.5M H_2SO_4 : sans aniline (courbe noire) ; avec 0.5M d'aniline (courbes colorées)

L'intervalle [0, τ] témoigne sur la distribution des espèces chargées à l'interface de l'électrode. En effet, il est question de l'oxydation de l'aniline suivie par la formation d'une pellicule d'oligomères. Une fois cette dernière est saturée, les oligomères précipitent sur la surface de l'électrode entraînant la nucléation de PANI (Mrad et al, 2017). Par conséquence, τ définit le temps nécessaire pour saturer l'interface électrolyte/électrode en oligomères. Ainsi, les mécanismes de nucléation et de croissance du film débutent au temps d'induction.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

A cet instant, les particules précipitées sont suffisamment petites et bien séparées. Par la suite, la densité de courant augmente et tend vers un maximum de coordonnées (t_{max} et i_{max}). En effet, le courant accroît en raison de la croissance des nuclei et/ou de l'amplification de leur nombre (Martins et al, 2008).

Au delà de t_{max}, la décroissance du courant est justifiée par la diffusion linéaire de l'aniline vers la surface métallique et la résistance du film de PANI (Mrad et al, 2017).

L'effet de E_{pol} est bien lisible sur la Fig.3. La valeur de τ et les coordonnées de l'extremum du chronoampérogramme se montrent dépendantes du E_{pol} (Tableau. 2).

Le Tableau.2 montre que l'augmentation du potentiel imposé de 0.90 à 1.00V révèle: (i) une réduction du τ traduisant une sévère oxydation de l'aniline à 1,00V et la formation d'une couche interfaciale de radicaux d'aniline de haute densité (Martins et al, 2008); (ii) une augmentation de i_{max} associée à une accélération de la vitesse de nucléation et de croissance du polymère (Mrad et al, 2017) (iii) une diminution du t_{max} attribuée à une propagation et une chute plus rapide des nuclei de PANI (Cossement et al, 2003).

D'après les résultats du Tableau.2, l'augmentation du E_{pol} de 1.00 à 1.10V est associée à une réduction du τ et du i_{max} ainsi qu'une augmentation de $t_{max.}$ Cette évolution est liée au phénomène de suroxydation de l'aniline qui a lieu à des potentiels suffisamment élevés (Bazzaoui et al, 2006).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

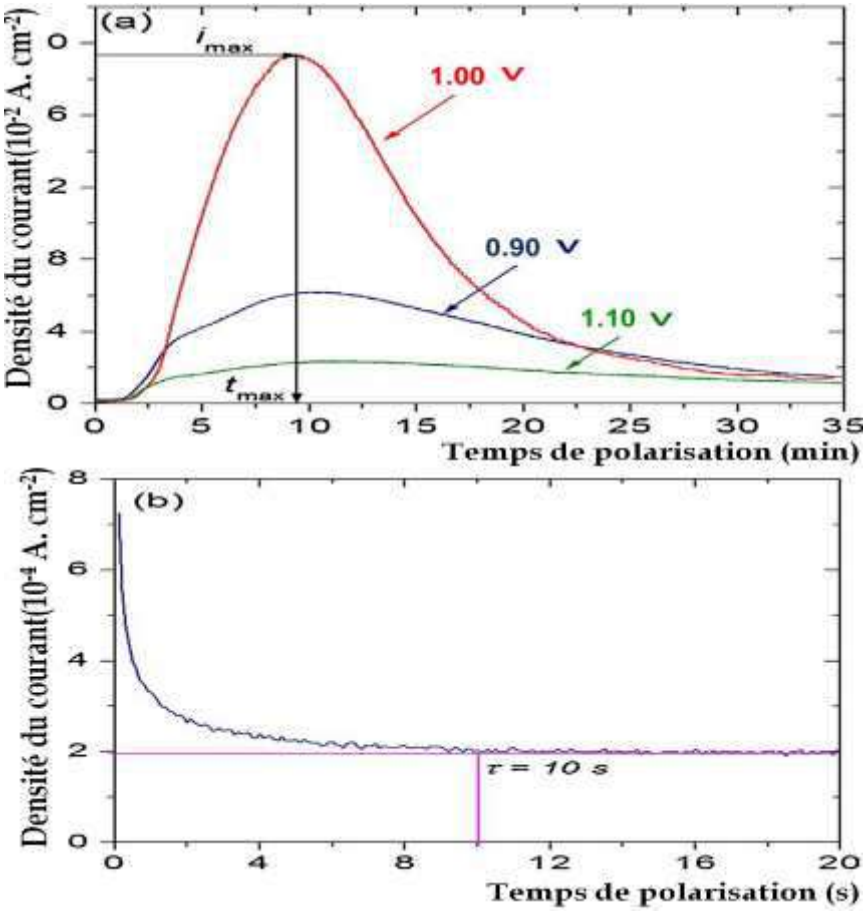


Fig.3: Chronoampérogrammes enregistrés avec l'alliage AA2024-T3 dans le milieu aqueux 0.5M H_2SO_4 + 0.5M aniline:
(a) effet du potentiel appliqué ; (b) détermination du temps d'induction à 0.90V/ECS

Paramètres	**Potentiel d'électropolymérisation (E_{pol}) (V/ECS)**		
	0.90	1.00	1.10
τ (s)	10.00 ± 0.21	5.71 ± 0.34	3.82 ± 0.32
i_{max} (10^{-2}A.cm^{-2})	0.61 ± 0.03	1.92 ± 0.02	0.23 ± 0.05
t_{max} (min)	10.80 ±0.18	9.01 ± 0.08	12.52 ± 0.12

Tableau.2: Paramètres extrapolés à partir des courbes chronampérométriques de la Fig.3

Afin d'obtenir plus d'informations sur le processus d'électropolymérisation et de dévoiler le mécanisme de nucléation et de croissance du polymère (abrévié par MNC), l'évolution de la densité de courant a été normalisée par analogie aux modèles théoriques de la nucléation et de la croissance d'un métal (Chen et al, 2008; Mazaira et al, 2008). En effet, on se propose de considérer que la nucléation de PANI est soit instantanée soit progressive et que sa croissance se fait en deux (2D) ou en trois dimensions (3D). Les résultats expérimentaux ont été comparés aux allures théoriques données pour les différents types de MNC et ceci en se

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

basant sur les équations développées ci-dessous (Eq.3-6). Pour se faire, des mesures correctives ont été nécessaires: le temps d'induction τ est considéré comme origine temporelle.

Croissance 2D/Nucléation: Instantannée: $$\frac{i}{i_{max}} = \frac{t}{t_{max}} e^{\frac{-\left(t^2 - t_{max}^2\right)}{2t_{max}^2}} \quad \text{(Eq.3)}$$

Progressive: $$\frac{i}{i_{max}} = \frac{t^2}{t_{max}^2} e^{\frac{-2*\left(t^3 - t_{max}^3\right)}{3t_{max}^3}} \quad \text{(Eq.4)}$$

Croissance 3D/Nucléation: Instantannée: $$\frac{i^2}{i_{max}^2} = 1{,}9542 * \frac{t_{max}}{t} * \left(1 - e^{\frac{-1{,}2564*t}{t_{max}}}\right)^2 \quad \text{(Eq.5)}$$

Progressive: $$\frac{i^2}{i_{max}^2} = 1{,}2254 * \frac{t_{max}}{t} * \left(1 - e^{\frac{-2{,}3367*t^2}{t_{max}^2}}\right)^2 \quad \text{(Eq.6)}$$

Les courbes relatives au processus de nucléation instantanée ou progressive pour les dimensions 2D et 3D sont dressées pour les différents potentiels d'électropolymérisation et sont présentées dans la Fig.4. Une évaluation comparative des courbes expérimentales et théoriques pré-résume que le mécanisme de nucléation et de croissance de l PANI en mode potentiostatique est, incontestablement, dicté par le potentiel imposé.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

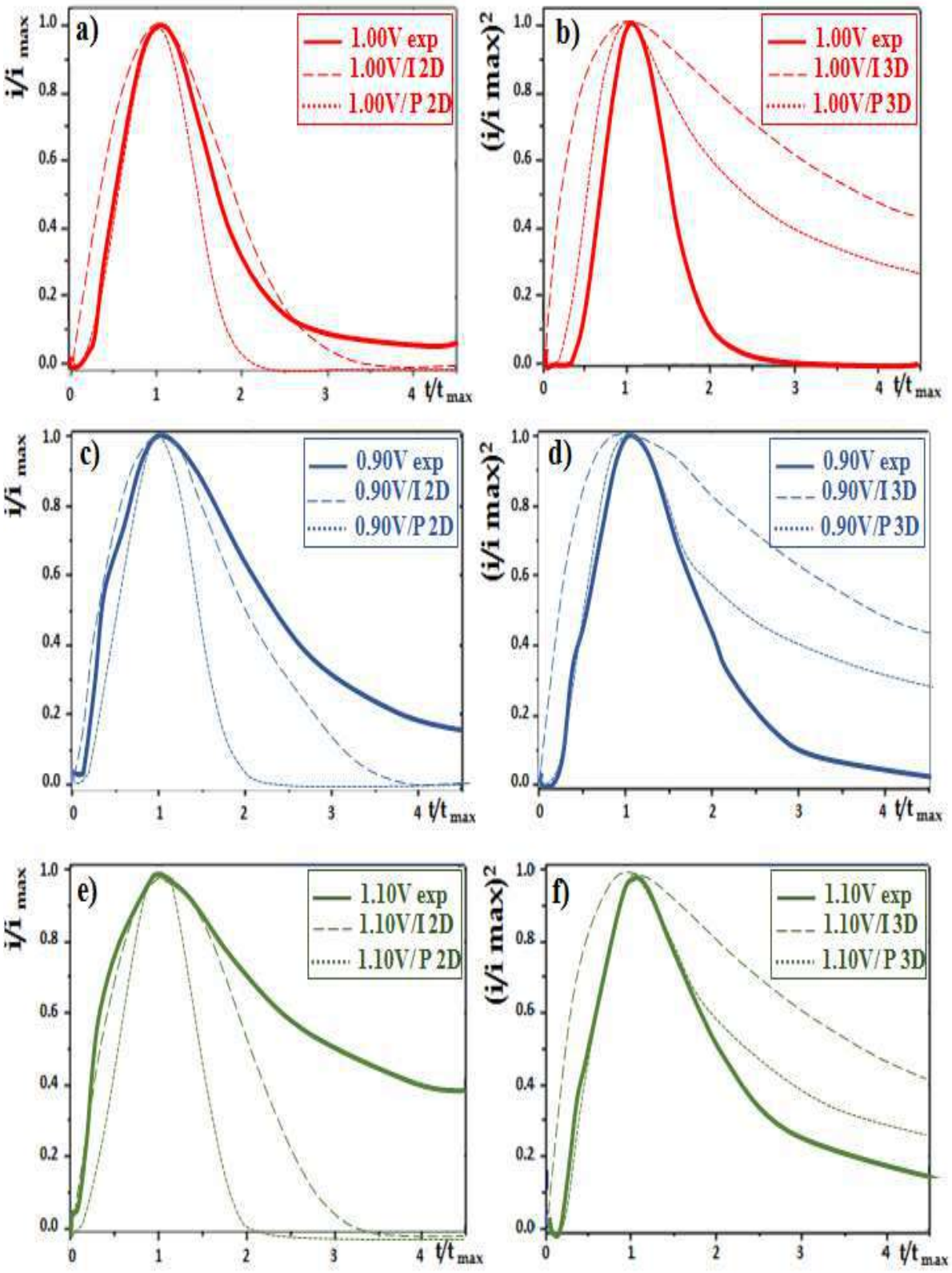


Fig.4: Modélisation des chronoampérogrammes relatifs à l'électrodéposition des films de PANI sur l'alliage AA2024-T3 à différents potentiels imposés : (a) (c) et (e) croissance bidimensionnelle, (b) (d) et (f) croissance tridimensionnelle, les symboles I et P désignent, respectivement, une nucléation instantanée et progressiv

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Pour E_{pol} égal à 1.00V, un ajustement acceptable est observé pour une nucléation progressive suivie d'une croissance bidimensionnelle en volume (Fig.4a). Toutefois, les données expérimentales se montrent considérablement écartées des courbes théoriques de croissance à trois dimensions (Fig.4b). Le mode progressif à croissance bidimensionnelle, dit de Franck-van der Merwe (Levi et al, 1996), est ainsi proposé pour l'électrodéposition de PANI sur le AA2024-T3 à E_{pol} = 1.00V (Fig.5a). La nucléation des germes s'effectue préférentiellement au niveau des défauts de la surface métallique, probablement au niveau des particules Al-Cu-Mg. Le nombre de nucléi augmente en fonction de temps de dépôt. On suggère que les liaisons entre les espèces organiques déposées sont moins fortes que leurs liaisons avec le substrat métallique. La croissance s'effectue alors couche par couche: la mobilité des radicaux cations est très élevée et la surface est plane au cours de la croissance (Levi et al, 1996). Généralement, la croissance préférentielle dans une direction latérale est attribuée à la conductivité électronique élevée de l'alliage et à la bonne adhérence du polymère.

Les résultats des Figures 4c,d montrent que la nucléation de PANI issue de l'application de E_{pol} égal à 0.90V, suit un comportement progressif et une croissance 3D. Pour le mode de croissance tridimensionnelle dit de Volmer-Weber (Levi et al, 1996), le développement du réseau polymérique s'effectue par îlots en raison de la faible liaison entre les nuclei et le substrat métallique (Fig.5b). La nucléation de PANI débute par la déposition des petits clusters distincts sur la surface du substrat, puis avec l'arrivée d'autres nuclei, les clusters grossissent en îlots ce qui mène à une microstructure poreuse de type colonnaire (Levi et al, 1996).

L'application d'un E_{pol} de l'ordre de 1.10V induit à un modèle mixte, entre une croissance instantanée de type 2D et celle progressive 3D (Fig.4e,f). Il est surnommé mode de Stranski-Krastanov et est considéré comme une transition entre les deux modes de croissance (Fig.5c). L'origine de cette transition n'est pas totalement identifiée. Il pourrait s'agir d'une relaxation de l'énergie élastique emmagasinée dans le film qui causerait ses défauts (Levi et al, 1996).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

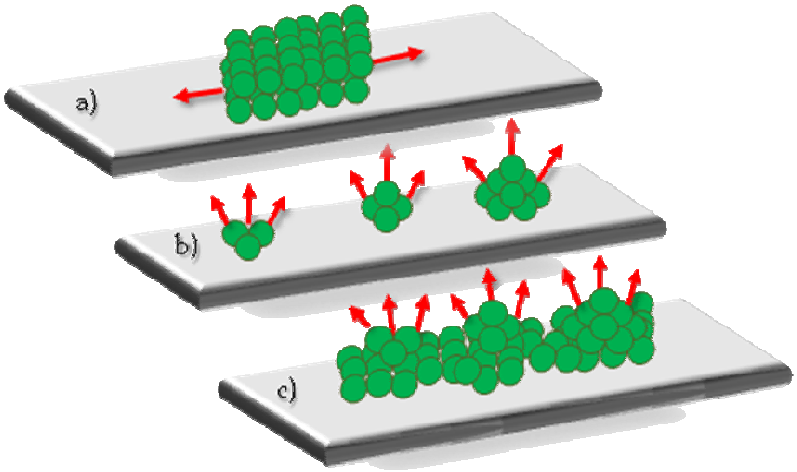


Fig.5: Représentation des modèles de croissance de PANI sur la surface de l'alliage AA2024-T3 en fonction du potentiel de son électrodéposition (Levi et al, 1996):
(a) Franck-van der Merwe, (b) Volmer-Weber, (c) Stranski-Krastanov

Conclusion: En conclusion, le mécanisme de nucléation et de croissance de la PANI se montre fonction du potentiel appliqué. Il s'est avéré qu'un potentiel de 1.00V assure la formation d'un film suffisamment arrangé.

Références:

Biallozor S., Kupniewska A. (2005), Conducting polymers electrodeposited on active metals, Synthetic Metals **155(3)**:443-449.

Buron C. C., Lakard B., Monnin A. F., Moutarlier V., Lakard S. (2011), Elaboration and characterization of polyaniline films electrodeposited on tin oxides Synthetic Metals **161 (19–20)**: 2162-2169.

Bazzaoui M, Martins J. I., Costa S. C., Bazzaoui. E. A., Reis T. C., Martins L. (2006), Sweet aqueous solution for electrochemical synthesis of polypyrrole: Part 1-A. On non-ferrous metals, Electrochimica Acta **51(12)**: 2417-2426.

Cossement D., Plumier F., Delhalle J., Hevesi L., Mekhalif Z. (2003), Electrochemical deposition of polypyrrole films on organosilane-modified ITO substrates, Synthetic Metals **138(3)**:529-536.

Chen W., Li C. M., Yua L., Lua Z., Zhoua Q. (2008), In situ AFM study of electrochemical synthesis of polypyrrole/Au nanocomposite, Electrochemistry. Communication **10(9)**: 1340, 2008.

Lozada A., Xometl O. O., Lucero D. G., Likhanova N. V., Aguilar M. A. D., Lijanova I. V., Estrada E. A. (2014), The Inhibition of Aluminum Corrosion in Sulfuric Acid by Poly(1-vinyl-3-alkyl-imidazolium Hexafluorophosphate), Materials **7(8)**: 5711-5734.

Lu H. , Li X., Lei Q. (2021), Conjugated Conductive Polymer Materials and its Applications: A Mini-Review, Frontiers in Chemistry **9**: 732132.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Levi A., Kotrla M. (1996), Theory and Simulation of Crystal Growth, Journal of Physics Condensed Matter **9(2)**:299-344.

MatWeb (2008) Material Property Data http://www.matweb.com/.

Moutarlier V., Gigandet J. M., Pagetti J., Normand, B. (2004), Influence of oxalic acid addition to chromic acid on the anodising of Al 2024 alloy, Surface and Coatings Technology **182(1)**:117-123.

Martins N. C. T., Silva T. M., Montemor F., Fernande J. C. S., Ferreira M. G. S. (2008) Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on aluminium alloy 6061-T6, Electrochimica Acta **53(14)**:4754-4763.

Mrad M., BenAmorb Y., Dhouibi L., Montemor F. (2017), Electrochemical study of polyaniline coating electropolymerized onto AA2024-T3 aluminium alloy: Physical properties and anticorrosion performance, Synthetic Metals **234**: 145-153.

Mazaira D., Borrás C., Mostany:J., Scharifker B. R. (2008), Theoretical and experimental advances in electrodeposition, The development of theoretical models for multiple nucleation with diffusion-controlled three-dimensional growth, Research Signpost, L.H. Mendoza-Huizar, ISBN: 978-81-308-0224-4.

Namsheer K., Chandra S. R. (2021), Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications, Royal Society of Chemistry **11**: 5659-5697.

Obaid A. Y., El-Mossalamy E. H., Al-Thabaiti S. A., El-Hallag I. S., Hermas A. A., Asiri A. M. (2014), Electrodeposition and Characterization of Polyaniline on Stainless Steel Surface via Cyclic, Convolutive Voltammetry and SEM in Aqueous Acidic Solutions, International Journal of Electrochemical Science **9**:1003-1015.

Piotr A., Piotr R., Krzysztof M., Adam M. (2021), A review on the direct electroplating of polymeric materials, Journal of Materials Science **56**: 14881–14899.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

FP-LMTO-PLW
CALCULATIONS OF ELECTRONIC BAND STRUCTURE FOR LED MATERIAL: BORON NITRIDE

Hamza REKAB-DJABRI[1,3]
[1]Laboratory of Micro and Nanophysics (LaMiN), National Polytechnic School Oran, ENPO-MA, BP 1523, El M'Naouer, 31000, Oran, Algeria
[3]Faculty of Nature and Life Sciences and Earth Sciences, Akli Mohand-Oulhadj University, 10000, Bouira, Algeria
Rekabdjabrihamza@yahoo.fr

Salah DAOUD[2]
[2] Laboratory of Materials and Electronic Systems, Mohamed El Bachir El Ibrahimi University of Bordj Bou Arreridj, Bordj BouArreridj, 34000, Algeria
Salah_daoud07@yahoo.fr

Souad LOUHIBI-FASLA[1]
[1]Laboratory of Micro and Nanophysics (LaMiN), National Polytechnic School Oran, ENPO-MA, BP 1523, El M'Naouer, 31000, Oran, Algeria
Fasbenplast@yahoo.fr

Abstract:

Using the full-potential linear muffin-tin orbital method with plane-wave basis (FP-LMTO-PLW), the solutions to Schrödinger's equation were calculated and used to establish electronic structures and identify bandgaps, by using only commonly accepted lattice constants, primitive translations, element positions, and atomic numbers. MINDLab 5.0 software was used to facilitate calculation and visualization of properties of this material. Plots of electronic band structures, including bandgaps, as well as identification of direct or indirect bandgaps, crystal structures, charge densities, and imaginary dielectric functions, were generated and analyzed. We have used to examine structure parameter in eight different structures such as in NaCl (B1), CsCl (B2), ZB (B3), NiAs (B8), NaTi (B32), WC (Bh) and Wurtzite (B4) structures. The equilibrium lattice parameter, bulk modulus and its pressure derivative were presented for all calculated phases. The calculated ground state properties are in good agreement with available experimental and theoretical results.

Key words: FPLMTO, LDA, Properties Structurales, band gap, Boron Nitrid, BN

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Introduction:

LEDs (light-emitting diodes) use semiconductor technology (diodes) to efficiently produce light. LEDs have many advantages over traditional incandescent bulbs, they are much more efficient, since they generate much smaller amounts of heat, the emission of which would increase the amount of energy used. They come in a variety of colors, and are more economic than traditional color-filter lighting. Additionally, absence of burning filaments provides LEDs with longer lifetimes. [1]

The semiconductor III-V compounds, play an important role in developing new technologies due to some of their extreme physical properties [2–3]. Specifically, Boron Nitride semiconductor has attracted increasing research interest in recent years. The Boron Nitride has quite different behaviors in its electronic, elastic and structural properties from the other III–V compounds. BN has the potential to be used in nanotechnology, and is known for its high thermal conductivity, hardness, and stability.

Experimental research and theoretical studies on the physical properties of group-III nitrides at high pressure has seen much activity in recent decades, however, there is still a lack of knowledge of such properties that will only be gained by a consensus of a number of independent studies In an attempt to help understand the bulk structural parameters of BN in different phases, and to gain more information about the Structurale Properties we report a detailed calculation of this properties of BN in the wurtzite(B4), zinc-blende (B3), rock-salt (B1), CsCl (B2), NiAs($B8_1$), NaTi (B32), and the WC (B_h) [3] structures at zero temperature.

The investigation of physical properties of the binary compounds under hydrostatic pressure has been an active topic of researches in condensed matter physics over the previous decades [4–9].

Method:

The calculations presented in this work were performed using FP-LMTO-PLW method as implemented in the LMTART (Mindlab) code [10] within the framework of density functional theory (DFT) [11,12]. For the electron-electron interaction, in the total energy calculations, we used both, the local density approximation (LDA) for exchange correlation potential, as parameterized by Perdew et al. [13]. The crystal potential and the electron charge density within muffin-tin (MT) spheres were expanded using spherical harmonics up to lmax = 6. Table 1 contains the parameters used in the present calculations; the kinetic energy

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

necessary to ensure the convergence (Ecutoff), the number of plane waves (NPLW) used, and the radius of the muffin-tin (RMT) spheres, for each of the eight crystal structure that were studied. The NaCl (B1), CsCl (B2), NaTl (B32) and ZnS (B3) structures, see Fig. 1(a, b and c) have cubic symmetry, where the unit cell volume depends on one parameter only which is the lattice constant a. Other structures, namely wurtzite (B4), NiAs (B81), and WC (Bh), so the unit cell volume in these structures depends on different lattice constants (z, a, c/a ratio and internal parameter u), all of them should be optimized. The position of Boron (B) and Nitride (N) atoms in each of the above structures of BN compound are listed in Table 2. These structures have the following space groups: **B1**: $Fm\bar{3}m$, **B2**: $Pm\bar{3}m$, **B3**: $F\bar{4}3m$, **B4**: $P6_3mc$, **B_h**: *P6m2*, **B32**: *Fd3m*, and **$B8_1$**: $P6_3/mmc$

Structure	NPLW	E_{cut}tot(Ry)	RMT(u.a)	
	BN	BN	B	N
NaCl(B1)	223	12.6	2.29	2.972
CsCl(B2)	215	11.1	2.41	2.01
ZnS(B3)	228	11	2.32	3.02
Wz(B4)	390	9.1	2.36	2.83
NiAs($B8_1$)	136	21.7	2.63	1.84
NaTl(B32)	310	9.82	2.80	2.78
WC (B_h)	136	33.1	2.77	1.93

Table 1. The plane wave number NPLW, energy cut-off (in Ry) and the muffin-tin radius (RMT) (in a.u.) used in calculation for binary BN.

	B		N	
	1st atom	2nd atom	1st atom	2nd atom
NaCl(B1)	0.0 ;0.0 ;0.0		1/2;1/2 ;1/2	
CsCl(B2)	0.0 ;0.0 ;0.0		1/2;1/2 ;1/2	
ZnS(B3)	0.0 ;0.0 ;0.0		1/4;1/4 ;1/4	
Wz(B4)	0.0 ;0.0 ;0.0	1.2 ;-1/2√3 ;1/2	0.0 ;0.0 ;u	1.2 ;-1/2√3 ;(0.5+u)
NiAs($B8_1$)	3/4 ;1/4 ;0.0	1/4;3/4 ;0.0	1/4;1/4 ;0.3	3/4;3/4 ;-0.3
NaTl (B32)	1/8 ; 1/8 ;1/8	-1/8 ; -1/8 ;-1/8	3/8 ; 3/8 ;3/8	-3/8 ; -3/8 ;-3/8
WC (B_h)	0.0 ;0.0 ;0.0		1/2 ;-$12^{-1/2}$;1/2	

Table 2. Location of Boron (B) and Nitride (N) atoms for the eight Structures.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Results and discussions:

- **Structural Properties**

In ab-initio calculations, the equilibrium structural parameters can usually be predicted by calculating either the pressure as a function of unit cell volume P(V), or the energy as a function of the unit cell volume E(V) [14]. In the present work, the structural parameters of BN semiconducting compound were obtained from E(V) (Fig 1), for each of the eight structures considered here: NaCl (B1), CsCl (B2), ZnS (B3),Wurtzite (B4), NaTl (B32), and WC (B_h). The equilibrium lattice constant a_0, bulk modulus B_0 and pressure derivative of bulk modulus $B_0^{'}$ have been computed by minimizing the total energy by means of Murnaghan's equation of state (EOS), which can be expressed as in the following form [15].

$$E(V) = E(V_0) + \frac{B_0 V}{B_0^{'}}\left[\frac{(V_0/V)^{B_0^{'}}}{B_0^{'}-1}+1\right] - \frac{B_0 V_0}{B_0^{'}-1} \quad \textbf{(1)}$$

In equation (1), E_0 is the energy of the ground state, corresponding to the equilibrium volume V_0, and B_0' ($B_0' = \partial B/\partial P$, at P = 0) is the first pressure derivative of the bulk modulus B. The bulk modulus B determines the compressibility and is calculated using [16]:

$$B = \left(V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}\right) \quad (2)$$

In fact, the bulk modulus B is quantity that defines the strength of bonds in solids; it is a measure of the solid resistance to external deformation [17].

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

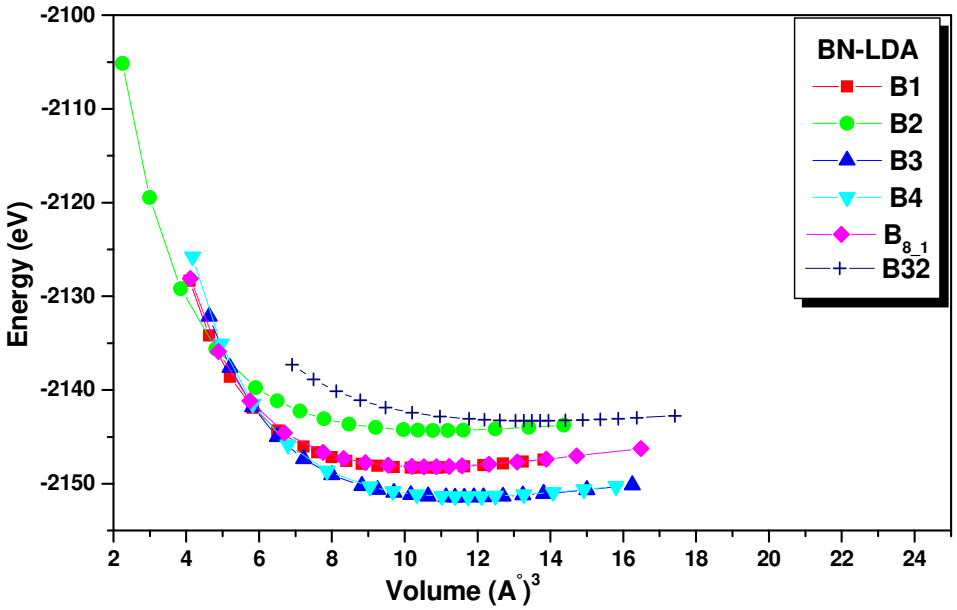


Fig. 1. Total energy versus volume for different structures of BN compound using LDA.

The total energy of B3 phase calculated at equilibrium within LDA approximation is smaller than those of B2, B1, B2, B4, $B8_1$, B32 and B_h by about 0.233, 0.518, 0.007, 0.248, 0.608, 0.588 meV respectively. This means that the B3 phase is more stable than all other phases at ambient conditions.

The results of the calculated structural parameters compared to other experimental and theoretical results are summarized in Table 3 for B1, B2, B4, B81, B32 and Bh, phases of BN. It is clear, from Table 3, that our data are in a good agreement with those obtained from other ab-initio calculations [25,27,24], and experimental works [20, 26]. The data shown in Table 3, indicates that LDA underestimates the lattice parameter, a, by about 0.22% and 0.039% for B3 and B4 structures respectively compared to experimental values (3.615 and 2.553 Å) [20,26], in order to study the effect of the position of atoms on the structural properties of BN, four other phases: WC (B_h), NaTl (B32) and NiAs ($B8_1$) are investigated. To the best of our knowledge, there are no other ab-initio calculations or experimental data exist in the literature concerning the structural parameters for BN in WC (B_h), NaTl (B32) and NiAs ($B8_1$) phases, so our results for these phases are predictions and may serve as a reference for future works. Our results for the previous phases are summarized in (See Table 3).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

- **phase transition**

The stability of any particular structure corresponds to the lowest Gibbs free energy, which is given by G = E+ PV-TS, where E is the internal energy, S represents the vibrational entropy, P is the given pressure and V stands for the volume. Since we performed the calculations at T = 0°K, the Gibbs free energy G is then equivalent to the enthalpy H = E + PV and the pressure Pt for which Gibbs energies of two phases are equal is defined as the transition between these two phases.

Our calculations show that the ground state configuration is the NaCl-type structure. We can deduce one possibility to transition under pressure, from B3-type to B2-type. Other structures (B1, B4, B8_1, Bh and B32), have been considered in our calculations, but were not close to the stability in any interval of pressures of interest. In Fig. 2 for BN, we display the enthalpy for B2 as functions of the pressure with reference to the B3-type structure.

The results obtained show that BN undergoes only one possibility of structural phase transition under pressure. The phase transition (B3 to B2) is predicted to occur at 461.5 GPa, using the LDA approximation, with a volume reduction of 06.25**%**. To the best of our research, no theoretical or experimental results were found to be able to make a comparison, therefore our result will be a reference for future work.

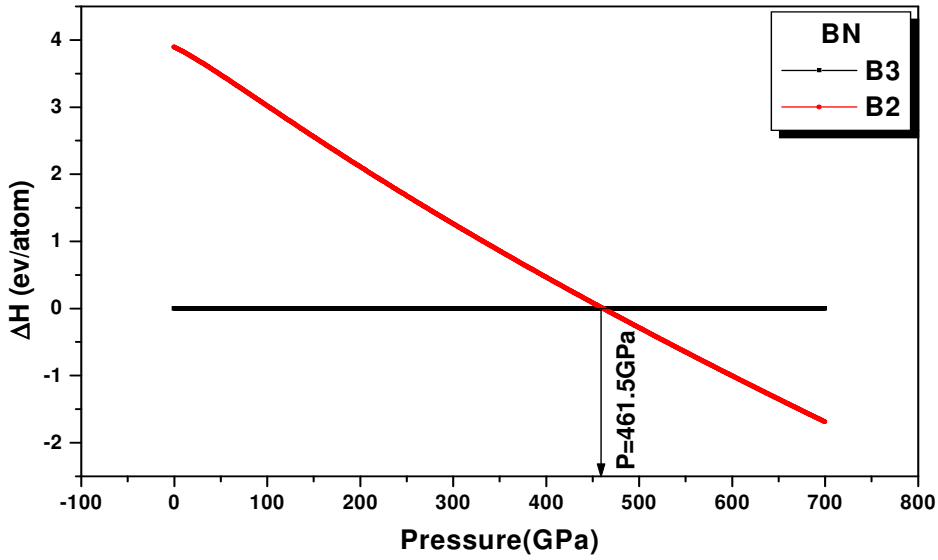


Fig. 2. Variation of the enthalpy differences DH (eV/atom) versus pressure (GPa) for CsCl (B2), CsCl(B2), phase of BN. The reference Gibbs free energy in set for the Zin-Blend phase.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Parameters			NaCl(B1)	CsCl(B2)	ZnS(B3)	Wz(B4)	NiAs($B8_1$)	NaTi (B32)	WC (B_h)
a_0 (A°)	This Work		3.493	2.322	3.607	2.552	2.477	3.783	2.122
	Other Work	Teo	3.487[i], 3.503[j] 3.5[k]		3.63[b], 3.627[c], 3.606[g]	2.557[m] 2.556[n]			
		Exp			3.615[f]	2.553[l]			
B_0 (GPa)	This Work		400.57	284.50	402.48	382.47	375.41	228.16	213.60
	Other Work	Teo	392[i] 399[j] 406[k]		371.24[b], 375.923[c], 370.83[h]	366[m] 371[n]			
		Exp			369[f]				
B'_0	This Work		2.98	2.79	2.838	2.84	3.171	3.001	2.886
	Other Work	Teo	3.72[i] 2.53[j] 3.7[k]			3.74[m] 3.8[n]			
		Exp							
c/a	This Work					1.656	1.633		1.630
	Other Work	Teo				1.662[m] 1.656[n]			
		Exp				1.656[l]			
E_{min}(Ryd)			-157.965	-157.68	-158.198	-158.191	-157.95	-157.59	-157. 61

[b]Ref-[18]
[c]Ref-[19]
[f]Ref-[20]
[g]Ref-[21]
[h]Ref-[22]
[i]Ref-[23]
[k]Ref-[24]
[j]Ref-[25]
[l]Ref-[26]
[m]Ref-[27]
[n]Ref-[28]

- **Electronic properties**

We have calculated the band structures of Boron Nitride (BN) in B3 phase using the FPLMTO-PLW with the LDA approaches, in order to this study, we have calculated

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

electronic band structure (BS) for BN. To study the elementary contribution of all the atoms to the electronic structure of present compounds we have studied total density of states (DOS). In Fig. 2 both the BS and DOS are presented for ZnS-structure. According to this figure the semiconducting behavior of BN is clearly seen due to the overlapping of bands from valence to conduction band. the value of the gap found equal to 3.42eV, this value is in very good agreement with the references [29,30].

We can also note (Fig.2), that the valence band maximum resides on the Γ (gamma) vector, while the conduction band minimum resides near the X vector, therefore the BN material present an indirect bandgap Γ-X

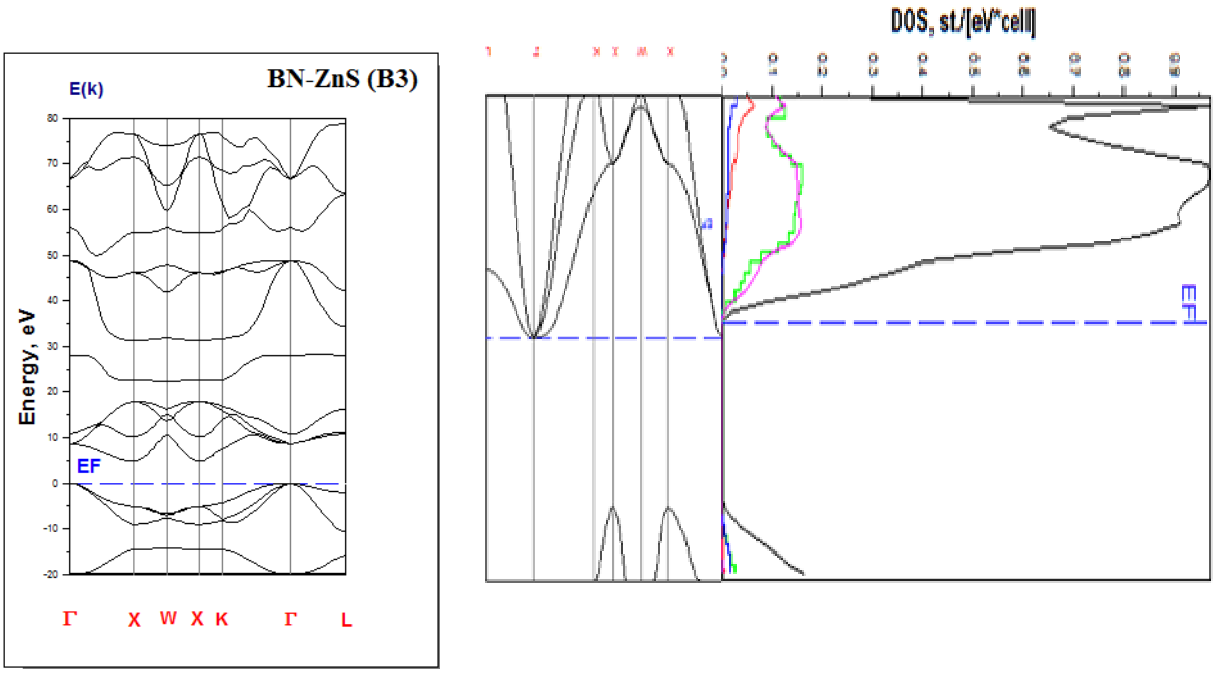


Fig. 2 Total density of state and electronic band structure of BN.

Charge density around Boron atoms was then calculated and visualized, as Figure 3 shows. The plot clearly depicts a tendency for electrons to gather around individual atoms due to electromagnetic forces between negatively-charged electrons and positively-charged nuclei. This results in a drastic difference between the charge density around atoms and charge density elsewhere. Note that the four branches along each edge of the cube, when combined, are equivalent to the center depiction. The graph is also cut off at the top, in order to show local details near the bottom.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

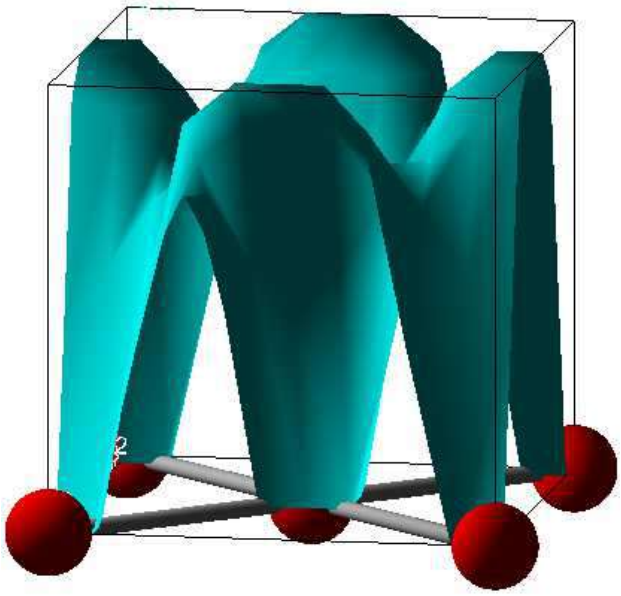


Fig.3 Charge density BN

Conclusion:

We have studied in this work, the equilibrium structural parameters of BN in the NaCl (B1), CsCl (B2), zinc blende (B3), wurtzite (B4), WC(B_h), NiAs (B81) and NaTl (B32) structures using ab-initio FP LMTO method, within both the local density approximation (LDA) . The ground state properties, such as the equilibrium lattice parameters, the bulk modulus and its pressure derivative were calculated. Our obtained results are in good agreement compared to the available experimental and other theoretical data of the literature. Total energy calculations showed that the B3 phase is the more stable at ambient conditions. Due to the lack of both experimental and theoretical data regarding B32, $B8_1$ and WC phases, our results of the structural parameters for these phases are predictions and may serve as a reference for future works.

Our material BN undergoes only one possibility of phase transition under pressure, from phase B3 to phase B2 at 461.50GPa.

The actual bandgap calculations were fairly close to data from previously published scientific papers.

References:

[1] **Harris, Tom.** (2002, January 31) *"How Light Emitting Diodes Work." HowStuffWorks.com. Retrieved from <http://electronics.howstuffworks.com/led.htm>* (Accessed 2010, December 20).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

[2] **Y. Al-Douri, A.H. Reshak,** *Appl. Phys. A 104 (2011) 1159–1167.* DOI: 10.1007/s00339-011-6400-6

[3] **H.M. Khalil, S. Mazzucato, S. Ardali, O. Celik, S. Mutlu, B. Royall, E. Tiras, N. Balkan, J. Puustinen, V.-M. Korpijärvi, M. Guina** (2012), *Mater. Sci. Eng. B 177* (2012). Doi: 10.1016/j.mseb.2011.12.022

[4] **H. Rekab-Djabri, M.M. Abdus Salam, S. Daoud, M. Drief, Y. Guermit, S. Louhibi-Fasla** (2020). *J. Magn. Alloy 8, 1166 (2020).* doi:10.1016/j.jma.2020.06.007

[5] **H. Rekab-Djabri, S. Louhibi-Fasla, S. Amari, S. Bahlouli, M. Elchikh** (2017), *Eur. Phys. J. Plus 132, 471 (2017).* DOI: 10.1140/epjp/i2017-11733-0

[6] **R. Yagoub, H. Rekab-Djabri, S. Daoud, S. Louhibi-Fasla, M.M. Abdus Salam, S. Bahlouli, M. Ghezali** (2020), *Comput. Condens. Matter. 23, e00452 (2020).*DOI: 10.1109/NAWDMPV.2014.6997601

[7] **R. YAGOUB,1 H. REKKAB DJABRI,2 S. DAOUD,3 N. BELOUFA,** *(2021), Ukr. J. Phys. 2021. Vol. 66, No. 8.* Doi: org/10.15407/ujpe66.8.699

[8] **S. Daoud, P.K. Saini, H. Rekab-Djabri** (2020), *J. Nano-Electron. Phys. 12, 06008 (2020).* DOI: 10.21272/jnep.12(6).06008

[9] **S. Daoud, P.K. Saini, H. Rekab-Djabri** (2020), *International Journal of Physical Research, 8 (2) (2020)* 45-49. DOI: 10.14419/ijpr.v8i2.31001

[10] **S.Y. Savrasov**, *Phys. Rev. B 54 (1996) 16470.*

[11] **P. Hohenberg, W. Kohn** (1964), *Phys. Rev. B 136 (1964) 864.*

[12] **W. Kohn, L.J. Sham** (1965), *Phys. Rev. A140 (1965) 1133.*

[13] **J.P. Perdew, Y. Wang** (1992), *Phys. Rev. B 46 (1992) 12947.* doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865 .

[14] **S. Daoud, N. Bioud** (2019), *Chinese J. Phys. 57 (2019) 165.*

[14] **Y.Guermit, M.Caid, D.Rached** (2021), *International Journal of Thermophysics, (2021) 42:86.* Doi: 10.1007/s10765-021-02841-w

[15] **F.D. Murnaghan** (1944), *The compressibility of media under extreme pressures. Proc. Natl. Acad. Sci. USA30, 5390 (1944).*

[16] **A.R. Oganov, J.P. Brodholt, G.D. Price** *(2002) Ab Initio Theory of Phase Transitions and Thermoelasticity of Minerals. Edited by C.M. Gramaccioli (E''otv''os University Press, Budapest, 2002).*

[17] **S.Q. Wang, H.Q. Ye** *(2002), Phys. Rev. B 66 (2002), 235111,* https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.235111.

[18] **M. Guemou, A. Abdiche, R. Riane, and R. Khenata** *(2014), Ab initio study of the structural, electronic and optical properties of BAs and BN compounds and BNxAs1–x alloys, Physica B 436 (2014), pp. 33–40.*

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

[19]. **M. Ustundag, M. Aslan, and B.G. Yalcin**, *(2014) The first principle study of physical properties and phase stability of boron-V (BN, BP, BSb and BBi) compounds, Comput. Mater. Sci. 81 (2014), pp. 471–477.*

[20]. **E. Knittle, R.M. Wentzcovitch, R. Jeanloz, and M.L. Cohen** *(1989), Experimental and theoretical equation of state of cubic boron nitride, Nature 337 (1989), pp. 349–352.*

[21]. **R.G. Greene, H. Luo, A.L. Ruoff, S.S. Trail, and F.J. DiSalvo** *(1994), Pressure induced metastable amorphisation of BAs: evidence for a kinetically frustrated phase transformation, Phys. Rev. Lett. 73 (1994), pp. 2476–2479.*

[22]. **S. Saib and N. Bouarissa** *(2008), Density functional calculation of band parameters for boron nitride at normal and high pressures, J. Alloy Compd. 448 (2008), pp. 11–16.*

[23] **S. Cui, W. Feng, H. Hu, Z. Feng**, *(2010), Cen. Eur. J. Phys. 8 (2010) 628–633.*

[24] **N.E. Christensen, I. Gorczyca** *(1994), Phys. Rev. B 50 (1994) 4397–4415.*

[25] **A. Zaoui, F. El Haj Hassan** *(2001), J. Phys. Condens. Mat. 13 (2001) 253–262.*

[26] **T. Soma, S. Sawaoka, S. Saito** (1974), *Mater. Res. Bull. 9 (1974) 755–762.*

[27] **A. Janotti, S.H. Wei, D.J. Singh** *(2001), Phys. Rev. B 64 (2001) 174107–174205.*

[28] **R. Ahmed, F. Aleem, S. Hashemifar, H. Akbarzadeh** *(2007), Physica B 400 (2007) 297–306.*

[29] **M. Guemou, A. Abdiche, R. Riane, and R. Khenata**, *(2014), Ab initio study of the structural, electronic and optical properties of BAs and BN compounds and BNxAs1–x alloys, Physica B 436 (2014), pp. 33–40.*

[30] **Landolt-Bornstein** *(1972), New Series Vol. 17, Pt. a, Springer, Berlin, 1982; Landolt-Bornstein, New Series Vol. 3, Madelung ed., Springer, Berlin, 1972.*

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

ON THE KINETICS OF THE PORTEVIN-LE CHATELIER BANDS IN THE PRESENCE OF A CIRCULAR HOLE

Samir DAHDOUH
PhD student, Laboratory of Mechanics, Materials and Energetic (L2ME),
Faculty of Technology, University of Bejaia, 06000 Bejaia, Algeria,
e-mail: samir.dahdouh@univ-bejaia.dz

Hakim AIT-AMOKHTAR
Professor, Laboratory of Physical Chemistry of Materials and Catalysis (LPCMC)
Faculty of Exact Sciences, University of Bejaia, 06000 Bejaia, Algeria,
e-mail: hakim.aitmokhtar@univ-bejaia.dz

Abdelhamid SADEDDINE
Professor, Laboratory of Mechanics, Materials and Energetic (L2ME),
Faculty of Technology, University of Bejaia, 06000 Bejaia, Algeria,
e-mail: abdelhamid.sadeddine@univ-bejaia.dz

Abstract:
Using temperature field measurements performed by infrared thermography, we studied the influence of a circular hole on the kinetics of formation and displacement of type A and type B Portevin-Le Chatelier (PLC) bands in an Al-3.2%Mg alloy at room temperature. The time dependence of most band characteristics are determined in two tensile tests carried out at applied strain rates 2×10^{-2} s^{-1} (type A) and $5{,}95\times10^{-4}$ s^{-1} (type B) on specimens containing small circular holes at their centers. It is shown that the introduced imperfection affects significantly the kinetics of type A bands. The circular hole acts as a source for strain localizations initiation. Bands initiate preferentially around the imperfection and then propagate away. Whenever a band initiates at a sample end, it stops and a new band appears in near the hole. Unlike type A bands, the behavior of type B bands is weakly affected by the presence of the circular imperfection. They preferentially nucleate near previously activated bands and not necessarily around the hole. These results are discussed in accordance with dynamic strain aging interpretations.

Key words: Portevin-Le Chatelier effect; Dynamic strain aging; Infrared thermography; Strain localization.

Introduction:

L'écoulement instable du type Portevin-Le Chatelier (PLC) se manifeste par la localisation de la déformation plastique. Ce phénomène a été observé dans divers matériaux métalliques, particulièrement dans les alliages Al-Mg (Ait-Amokhtar *et al.,* 2006; Ait-Amokhtar *et al.,* 2008; Chihab *et al.,* 1987) qui offrent une grande variété d'applications en raison de leur faible poids et de leur résistance mécanique élevée. L'écoulement instable apparaît autour de la température ambiante dans certaines conditions de déformation, de vitesse de déformation et de température (Chibane *et al.*, 2013; Ait-Amokhtar *et al.*, 2006). À l'échelle microscopique, l'effet PLC est lié au phénomène de vieillissement dynamique (DSA: Dynamic Strain Aging) résultant de l'interaction dynamique entre les atomes de soluté et les dislocations mobiles (Kubin *et al.*, 1991; McCormick, 1972; Van den Beukel, 1975). Les

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

atomes de soluté diffusent vers les dislocations mobiles pendant leurs arrêts temporaires aux obstacles de la forêt (dislocations, précipités, ...etc.) et augmentent, par conséquent, la contrainte d'écoulement. Lorsque le temps d'attente des dislocations aux obstacles augmente, c'est-à-dire lorsque la vitesse de déformation appliquée diminue et/ou lorsque le temps caractéristique de diffusion du soluté diminue avec l'augmentation de la température, l'intensité du DSA augmente et le franchissement d'obstacles devient plus difficile.

Dans certaines conditions de déformation, de vitesse de déformation et de température, la contrainte supplémentaire due au DSA peut conduire à une valeur négative de la sensibilité de la contrainte d'écoulement à la vitesse de déformation (SRS: Strain Rate Sensitivity), c'est-à-dire la contrainte d'écoulement diminue avec l'augmentation de la vitesse de déformation. Dans une telle situation, l'écoulement plastique devient instable et la déformation se localise sous forme de bandes de déformation (Ait-Amokhtar *et al.*, 2008; Chihab *et al.*, 1987; Dahdouh *et al.*, 2021). Selon les conditions de température et de vitesse de déformation imposées, trois types de localisation de la déformation, produisant trois types d'instabilités PLC sur la courbe contrainte-déformation, peuvent être observés à vitesse de déformation imposée constante (machine dure) (Ait-Amokhtar *et al.*, 2006; Chihab *et al.*, 1987; Mehenni *et al.*, 2019; Pink *et al.*, 1982). Aux faibles vitesses de déformation ou aux températures élevées, des bandes sont statiques (type C) et apparaissent de manière aléatoire sur la surface de l'échantillon déformé en produisant des grandes chutes de contrainte sur les courbes contrainte-déformation. Aux vitesses de déformation ou aux températures intermédiaires, les bandes sont de type B. Elles apparaissent et se déplacent par sauts successives le long de l'éprouvette (hopping band) en produisant des chutes de contrainte régulières sur la courbe contrainte-déformation. Aux vitesses de déformation élevées ou aux basses températures, les bandes apparaissent préférentiellement à une extrémité de l'échantillon et se propagent de façon continue jusqu'à l'extrémité opposée (type A), elles produisent de faibles ondulations sur les courbes contrainte-déformation.

L'écoulement instable du type PLC apparait au-delà d'une déformation plastique critique ε_c, qui dépend de la température, de la vitesse de déformation imposée, de l'état structural du matériau, …etc. Pour une température donnée, ε_c diminue puis augmente lorsque la vitesse de déformation imposée augmente, comportements dits respectivement « inverse » et « normal », (Ait-Amokhtar *et al.*, 2008; Ziani *et al.*, 2012). Généralement, les matériaux polycristallins utilisés dans l'industrie ne sont pas homogènes à l'échelle macroscopique. Ils peuvent contenir des défauts d'usinage en surface qui peuvent affecter leur comportement mécanique. Ces hétérogénéités structurelles peuvent aussi avoir un effet important sur l'écoulement instable dû à l'effet PLC. C'est le cas par exemple de l'influence importante d'une entaille sur le phénomène PLC dans les alliages d'aluminium (Nogueira de Codes *et al.*, 2011; Rousselier *et al.*, 2017; Spencer *et al.,* 2002).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Problématique:

Dans cet article, nous analysons la cinétique d'initiation et de développement des bandes de type A et de type B dans un échantillon d'alliage Al-3,2%Mg contenant une imperfection (un trou circulaire) en utilisant la thermographie infrarouge. A travers l'analyse des champs de température, nous étudions comment la concentration de contraintes produite autour du trou circulaire lors de la déformation affecte la cinétique des bandes de déformation.

Matériau étudié et procédure expérimentale:

Le matériau utilisé dans cette étude est une tôle d'alliage aluminium-magnésium (5754), laminée à froid avec une teneur en magnésium de 3.2%. Sa composition chimique moyenne (% en poids) est donnée dans le tableau 1. Des éprouvettes plates polycristallines (longueur utile: 42 mm, largeur: 6,5 mm, épaisseur: 2 mm) ont été découpées selon la direction de laminage puis déformées à température ambiante à l'aide d'une machine de traction dure de type Instron 5569.

Alliage	Mg	Mn	Si	Fe	Cu	Zn	Ti	Cr
Al-3,2%Mg	3,218	0,475	0,165	0,296	0,055	0,043	0,035	0,094

Tableau 1. Composition chimique de l'alliage étudié.

Dans le présent travail, nous étudions comment une hétérogénéité macroscopique peut affecter l'écoulement instable dans l'alliage Al-3,2%Mg. Dans ce but, nous analysons le comportement des bandes PLC de type A et de type B en présence d'un trou circulaire (diamètre: 0,8 mm) percé très soigneusement au centre de la partie utile de l'éprouvette de traction. A cet effet, deux essais ont été réalisés avec des vitesses de déformation imposées de 2×10^{-2} s^{-1} et $5{,}95\times10^{-4}$ s^{-1}. Nous avons utilisé la thermographie infrarouge pour analyser les aspects spatio-temporels des bandes PLC de type A et de type B.

La force appliquée, le temps, le déplacement global et le champ de température sont enregistrés simultanément. Une caméra infrarouge (CEDIP JADE III MW) a été utilisée pour enregistrer le champ de température de la surface de l'échantillon pendant la déformation. Afin de minimiser les erreurs liées à la pyrométrie et à l'étalonnage, la surface des échantillons a été recouverte d'une peinture noire fortement émissive. Les champs de température ont été enregistrés à une fréquence de 145 images/s avec une résolution spatiale de 320x240 pixels et un niveau de bruit très faible, inférieur à 0,02°C. Avec la distance focale des objectifs que nous avons utilisés, la taille des pixels est de 0,22 mm.

Résultats et discussion:

Comme indiqué ci-dessus, nous allons maintenant présenter une description détaillée des résultats obtenus lors des deux essais de traction effectués à des vitesses de déformation de 2×10^{-2} s^{-1} et de $5{,}95\times10^{-4}$ s^{-1} sur des échantillons contenant un trou circulaire en leurs centres.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Essai 1 (bandes de type A)

La figure 1 montre la courbe contrainte-temps superposée et la dépendance temporelle de la température le long de l'axe de l'éprouvette de traction, c'est-à-dire l'évolution dans le temps de la température à des pixels successifs situés sur le même axe de l'échantillon (axe indiqué par une ligne pointillée sur la Figure 2-c). Le champ thermique de la surface de l'échantillon est enregistré pendant tout l'essai avec une fréquence de 145 Hz.

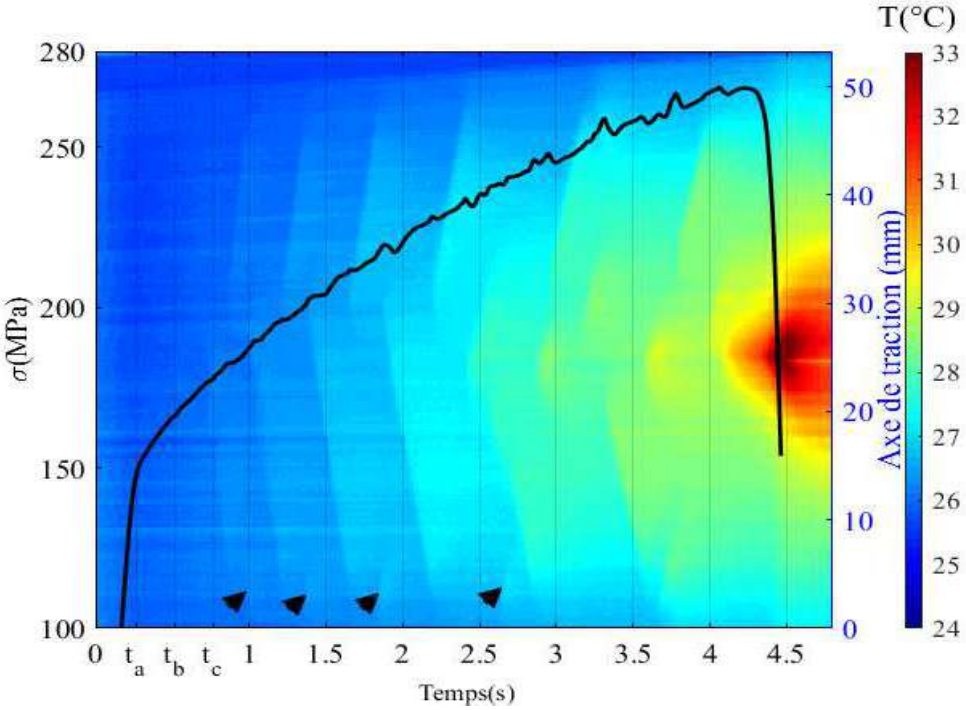


Fig1. Courbe contrainte-temps montrant les instabilités PLC de type A dans l'alliage Al-3,2%Mg déformé avec une vitesse de déformation de 2×10^{-2} s^{-1} à température ambiante (axe y-gauche). Evolution en fonction du temps du profil de température le long de l'axe de l'éprouvette de traction (axe y-droit) montrant la propagation des bandes PLC de type A.

Sur la courbe contrainte-temps, les instabilités plastiques se présentent sous forme d'ondulations (type A). La dépendance temporelle de la température le long de l'éprouvette de traction met en évidence des élévations très localisées de température dues aux localisations de la déformation plastique. Les traces produites par les élévations locales de température se présentent sous forme de droites inclinées. Ce comportement montre que les bandes de type A sont caractérisées par une propagation continue, due à de fortes corrélations spatiales. Chaque bande se propage avec une vitesse constante, égale à la pente de la droite correspondante.

La figure 1 suggère aussi que l'écoulement discontinu est fortement influencé par la présence du trou circulaire. Toutes les bandes s'initient autour du trou (centre de l'échantillon) et se propagent vers l'une des extrémités de l'échantillon. Chaque fois qu'une bande s'initie à l'extrémité de l'échantillon (voir les emplacements indiqués par des flèches sur la figure 1), elle s'arrête et une nouvelle bande apparaît dans une zone proche du trou et se propage jusqu'à l'extrémité d'échantillon. Habituellement, dans un essai sur l'échantillon homogène (sans imperfections), les bandes de type A s'initient près de l'une des extrémités de l'échantillon

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

puis se propagent de façon continue jusqu'à l'extrémité opposée (Zhemchuzhnikova *et al.*, 2018; Ranc *et al.*, 2008; Ait-Amokhtar *et al.*, 2006). Cependant, en présence d'un trou circulaire, l'initiation des bandes est favorisée à l'emplacement de l'imperfection en raison de la concentration de contraintes élevée qui est plus susceptible d'activer des sources de dislocations.

La Figure 2 montre les champs d'incréments de température de la surface de l'échantillon correspondant aux premières localisations de déformation enregistrées aux instants t_a= 0,262s (a), t_b= 0,517s (b) et t_c=0,765s (c), indiqués sur la Figure 1. L'analyse des champs de température montre que juste à la limite d'élasticité (à l'instant t_a), la déformation se localise légèrement autour du trou introduit ce qui produit une faible augmentation locale de la température (Figure 2-a). Cela indique que cette zone est soumise à une concentration de contraintes. La première bande PLC est enregistrée autour du trou circulaire à l'instant t_b=0,517s (Figure 2-b). Elle produit une faible chute de contrainte sous forme d'une légère ondulation qui est mise en évidence en traçant la dérivée de la contrainte par rapport au temps (voir le zoom sur la Figure 3).

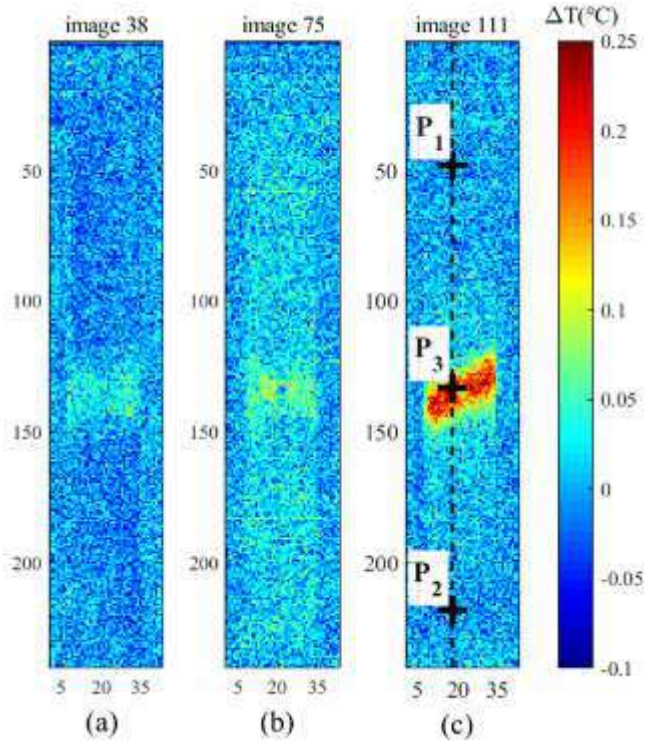


Fig2. Champs de températures de la surface de l'échantillon montrant les premières localisations de la déformation, aux instants t_a= 0,262s (a), t_b= 0,517s (b) et t_c=0,765s (c), dans l'alliage Al-3,2%Mg déformé avec une vitesse de déformation de 2×10^{-2} s^{-1}.

La figure 3 montre l'évolution en fonction du temps de la contrainte d'écoulement et de la température aux points P1 et P2 (situés près des extrémités de l'échantillon) et au point P3 situé au voisinage du trou (le centre de l'échantillon). Ces points sont indiqués sur la Figure 2-c. Dans le domaine élastique, une faible baisse de température (~0,37°C) est enregistrée en

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

tout point de la surface de l'échantillon, elle est due au couplage thermo-élastique, comme observé par de nombreux auteurs (Louche *et al*., 2005; Ait-Amokhtar *et al*., 2008). Dans le domaine plastique, la température à un endroit donné de la surface de l'échantillon augmente d'une manière non monotone avec le temps. Elle montre des augmentations sous forme d'escalier, où chaque marche correspondant au passage d'une bande par le point considéré. Les faibles chutes de température correspondent à des décharges élastiques. Au point P3, la forte augmentation de température à la fin de l'essai est due à un rétrécissement localisé au centre de l'échantillon. Comme indiqué ci-dessus, les bandes sont créées autour du trou, près du point P_3, et se propagent vers les extrémités de l'échantillon. La figure 3 montre que P3 est soumis à des fortes augmentations de température uniquement lorsque la bande est créée exactement à ce point. Lorsque des bandes sont créées très proches de P3, de petits incréments de températures sont également enregistrés à ce stade. Un exemple de cette situation, à un instant donné, est indiqué par un cercle sur la courbe T_{P3} de la figure 3. Ces petits sauts de température en P3 sont enregistrés simultanément avec de grands sauts de température en P_1 et en P_2. Cela indique que dès qu'une bande arrive à l'extrémité de l'échantillon, une nouvelle bande est créée autour de P_3 et se propage dans la direction opposée.

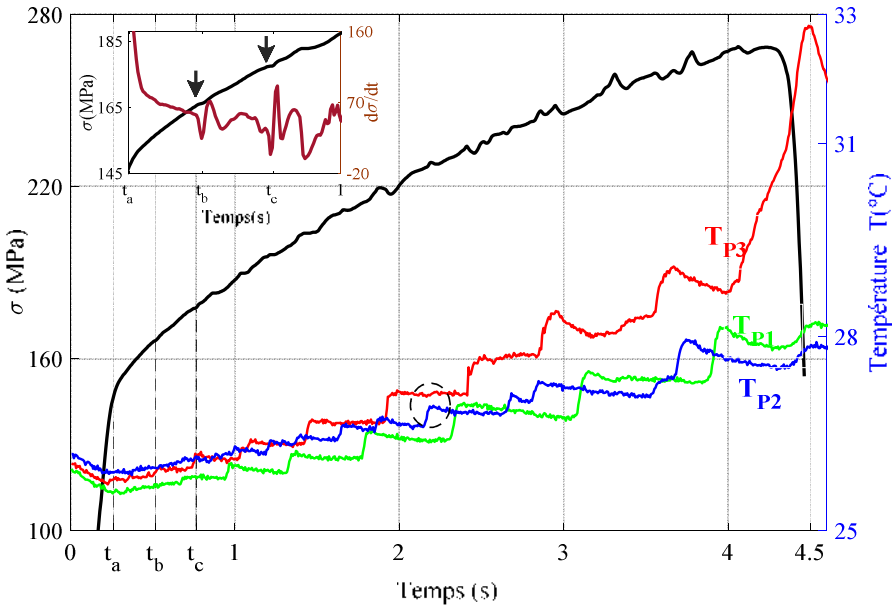


Fig3. Courbe contrainte - temps montrant les instabilités PLC du type A (axe y-gauche) et évolution en fonction du temps de la température locale (axe y-droit) aux points P_1, P_2 et P_3 de la surface de l'échantillon (indiqués sur la Figure 2-c) dans l'alliage Al-3,2%Mg à vitesse de déformation de 2×10^{-2} s^{-1}. Zoom: Evolution en fonction du temps de la contrainte et de sa dérivée par rapport au temps montrant les deux premières instabilités enregistrées.

Essai 2 (bandes de type B)

La figure 4 montre la courbe "contrainte-temps" du deuxième essai de traction effectué sur une éprouvette trouée avec une vitesse de déformation imposée de 5.95×10^{-4} s^{-1}. Elle montre des instabilités PLC de type B. Contrairement au type A (Essai 1), les instabilités sont beaucoup plus intenses et leurs amplitudes croient de plus en plus au cours de la déformation.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

L'essai est accompagné par des mesures de champs thermiques de la surface de l'éprouvette, avec une fréquence de 100 images/seconde. Quatre enregistrements thermiques (a, b, c et d) (Fig. 4) ont été effectués à différents stades de la déformation. Chaque enregistrement dure 26 secondes (2600 images thermiques).

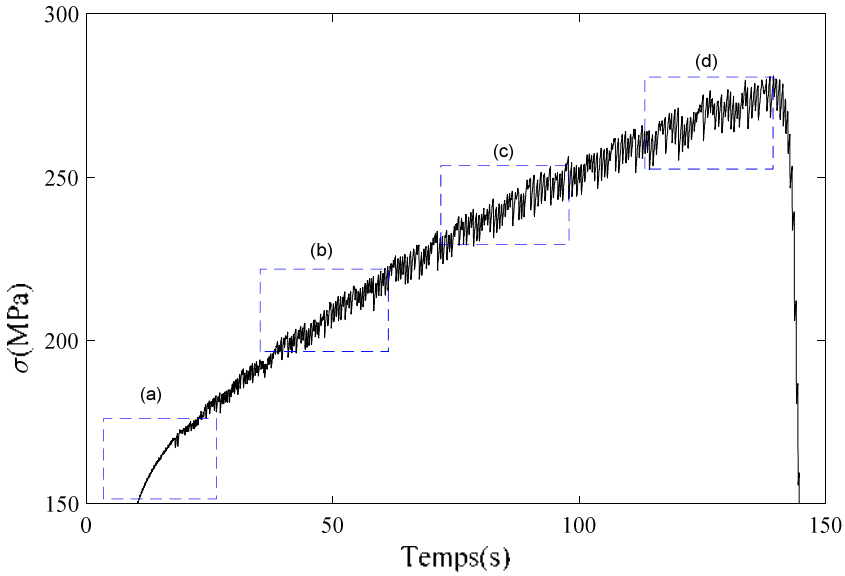


Fig4. Courbe "contrainte-temps" montrant les instabilités de type B à vitesse de déformation imposée de 5.95 10^{-4} s^{-1} dans l'alliage Al-3.2%Mg (éprouvette trouée). Les zones où les enregistrements thermiques ont été effectués sont indiquées (a, b, c et d).

Pour mettre en évidence le lien entre les chutes de la contrainte et les mesures de températures, on a présenté les évolutions en fonction du temps de la contrainte et de la température d'un point donné (Figure. 5). Dans l'enregistrement a (figure 5-a) nous avons enregistré une faible baisse de température d'environ (0.2 ^{0}C) correspondant à la déformation élastique de l'éprouvette. Comme indique dans la section précédente, elle est due au couplage thermo-élastique. Le profil de la température en fonction du temps montre des perturbations dues au bruit du signal avec des sauts brusques de températures (instantanés) lorsqu'une instabilité apparait sur la courbe de déformation. Ces sauts de températures correspondant aux apparitions de bandes de déformation PLC sur la surface de l'éprouvette. La diminution de la température entre deux instabilités (durant la période de rechargement) est due à la déformation élastique de l'éprouvette de traction. Nous remarquons que l'augmentation des amplitudes des chutes de la contrainte s'accompagne par l'augmentation de l'amplitude des sauts de température (elle passe de 26.75 °C (figure 5-b) à 27.3°C (figures 5-c, 5-d)). Ce résultat montre que la localisation de la déformation plastique devient de plus en plus intense au cours du temps.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

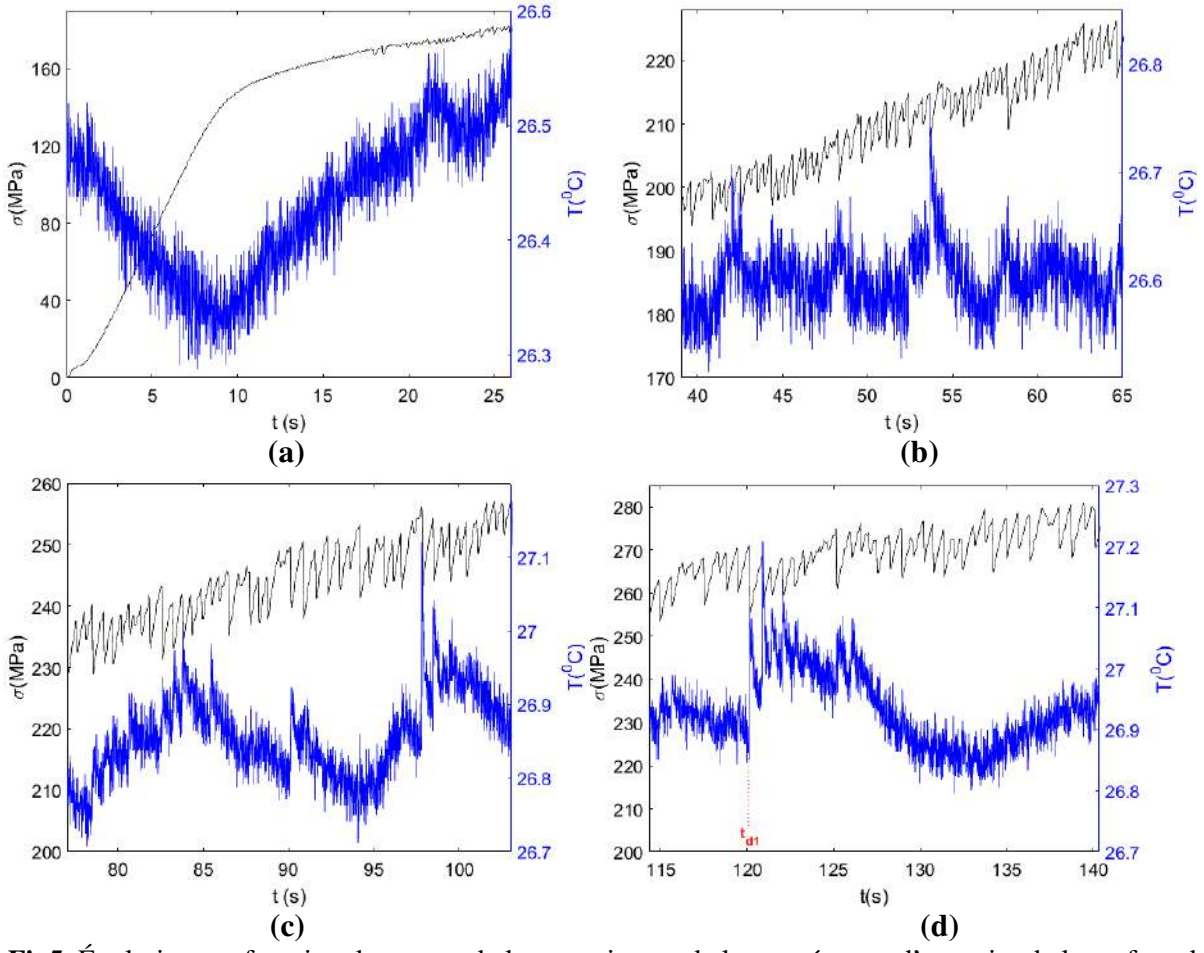


Fig5. Évolution, en fonction du temps, de la contrainte et de la température d'un point de la surface de l'éprouvette au cours des quatre enregistrements a, b, c et d. Alliage Al-3.2%Mg déformé à température ambiante avec une vitesse de déformation de 5.95 10^{-4} s^{-1}.

Dans ce qui suit, nous analysons la cinétique de formation et de propagation d'une bande PLC de type B enregistré à l'instant t_{d1}=120.2 s (voir la figure 5-d)). Pour l'intervalle de temps compris entre 119 s et 124 s, la figure 6 montre les évolutions de la contrainte et de la température d'un point de la surface de l'éprouvette (indique par (*) sur la figure 7). Comme indiqué dans le paragraphe précédent chaque instabilité sur la courbe de contrainte est associée à des augmentations brusques de température.

Comme les variations de température dues aux localisations de déformation sont faibles, on a considéré ci-dessous les champs de températures relatifs, par rapport au champ thermique juste avant la nucléation de la bande. La figure 7 montre les champs thermiques de la surface de l'éprouvette à six instants différents : t_1=120 s, t_2=120.11 s, t_3=120.86 s, t_4=121.35 s, t_5=121.99 s et t_6=122.58 s (indiqués dans la figure 6). Le premier champ thermique (image $n^0$576) montre que la température est pratiquement homogène avant la nucléation d'une bande. Les autres champs mettent en évidence des élévations locales de température sous forme de front thermique inclinés par rapport à l'axe de traction (bandes PLC). Ces bandes se déplaçant d'une façon discontinue le long de l'éprouvette (l'une après l'autre). Ce comportement de propagation discontinue et la position corrélée des bandes confirment que le

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

type de bande est B. Le mécanisme de propagation des bandes de type B est similaire à celui obtenu dans des éprouvettes non trouées (Ait-Amokhtar *et al.*, 2010; Ait-Amokhtar *et al.*, 2008). Donc, le comportement des bandes du type B est faiblement affecté par la présence de l'imperfection circulaire introduite. Elles apparaissent préférentiellement à proximité des bandes précédemment activées et pas nécessairement autour du trou.

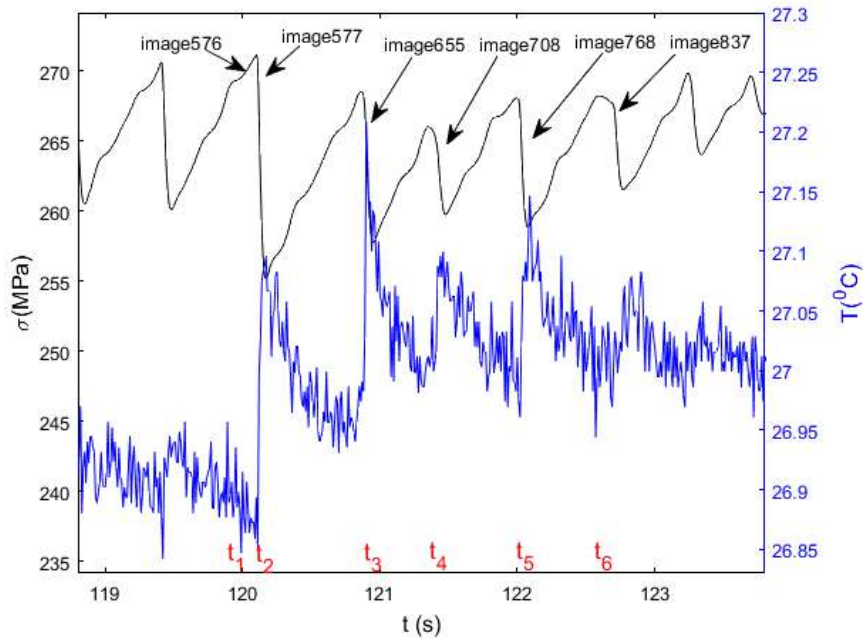


Fig6. Évolution, en fonction du temps, de la température d'un point de la surface de l'éprouvette, indiqué par (*) sur la figure 7, et de la contrainte entre les instants 119 s et 124 s.

La figure 8 montre l'évolution de la température le long de l'axe central de l'échantillon de traction avant et après la nucléation d'une bande PLC du type B. L'image n^0 576 (avant la nucléation de la bande) montre que la température est pratiquement constante le long de l'éprouvette. Par contre l'image $n^0$577 montre une élévation locale et importante de la température. Cette élévation correspond à la naissance d'une bande PLC du type B. La bande apparaît entre les images 576 et 577. C'est-à-dire que le processus de nucléation dure environ 1/100 s. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus dans le même alliage à une vitesse de déformation de 2.38×10^{-4} s^{-1} (Ait-Amokhtar *et al.*, 2008).

La vitesse de déplacement de la bande montrée sur la Figure 8 est déterminée à partir de la Figure 9 qui présente ses positions en fonction du temps. La position de la bande est une fonction linéaire du temps, cela indique que la bande se déplace avec une vitesse moyenne constante, estimée à 0.39 mm/s. Cette valeur est comparable avec celle obtenue à l'aide de la méthode de corrélation d'images numériques pour une vitesse de déformation de 1.6 10^{-4} s^{-1} dans l'alliage Al4.5%Mg (Ait-Amokhtar et al., 2006).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

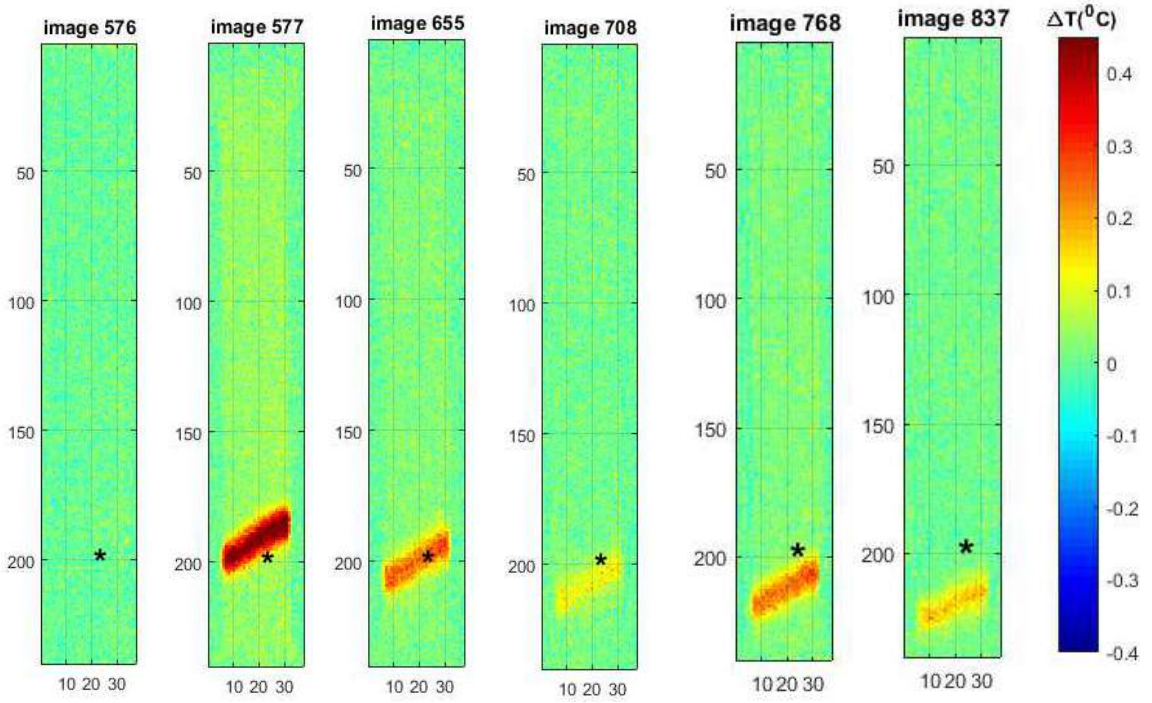


Fig7. Champs de températures de la surface de l'éprouvette aux instants t_1, t_2, t_3, t_4, t_5 et t_6, montrant la nucléation et le déplacement par sauts des bandes de type B.

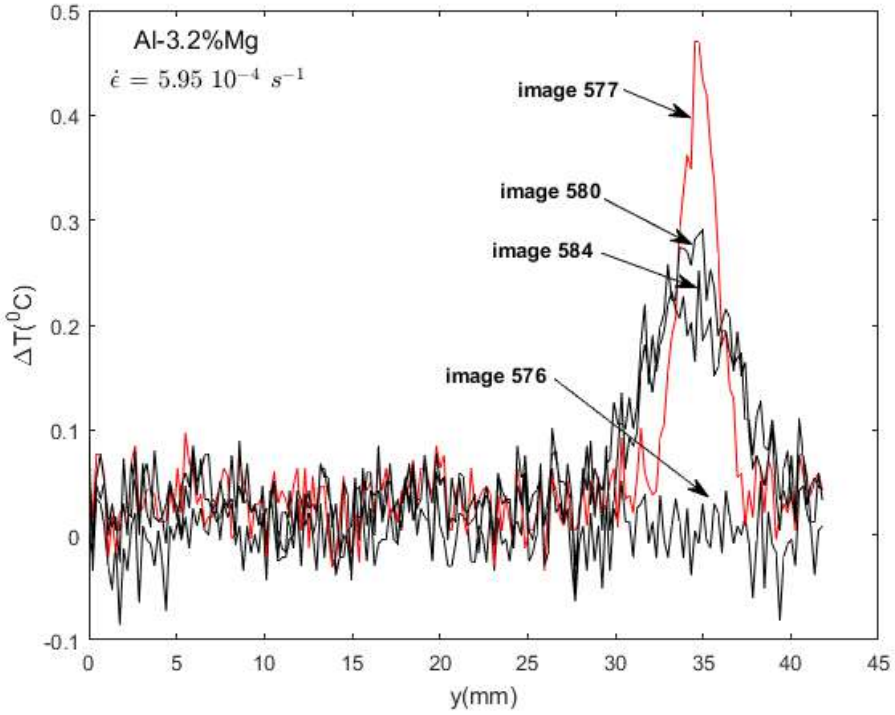


Fig8. Évolution de la température le long de l'axe central de l'éprouvette mettant en évidence la naissance d'une bande PLC du type B dans l'alliage Al-3.2%Mg à température ambiante.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

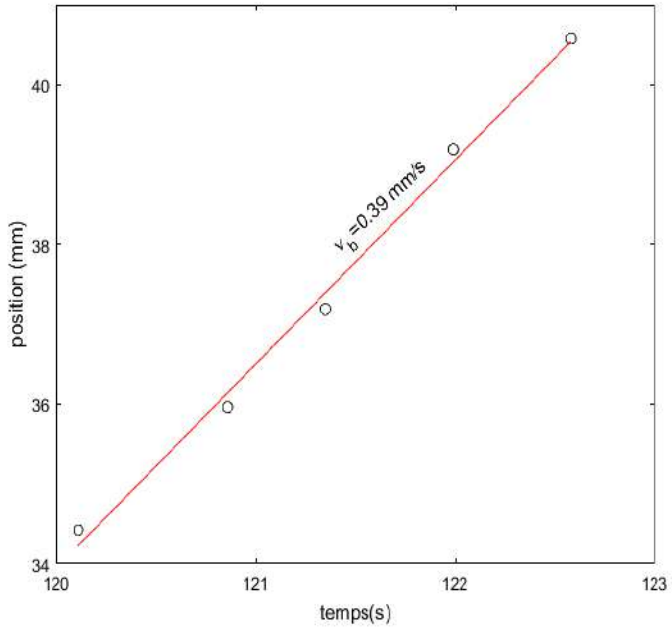


Fig9. Positions successives d'une bande PLC de type B dans l'alliage Al-3.2%Mg déformé avec une vitesse de déformation de 5.95 10^{-4} s^{-1} à température ambiante.

Conclusion

A l'aide de la thermographie infrarouge, nous avons étudié l'influence d'une imperfection circulaire sur la cinétique de formation et de déplacement des bandes Portevin-Le Chatelier (PLC) dans l'alliage Al-3,2%Mg. L'aspect spatio-temporel des instabilités PLC est analysé en traction uniaxiale et à température ambiante aux vitesses de déformation imposées de 2×10^{-2} s^{-1} et $5{,}95\times10^{-4}$ s^{-1}, correspondant aux types A et B respectivement. Les résultats montrent les bandes de type A s'amorcent préférentiellement au voisinage du trou circulaire puis se propagent vers l'extrémité de l'éprouvette. Ceci indique que l'imperfection affecte significativement la cinétique de formation et de propagation des bandes de type A, où le trou circulaire agit comme une source d'initiation des localisations de déformations. Contrairement aux bandes de type A, les bandes de type B apparaissent préférentiellement à proximité des bandes précédemment activées et pas nécessairement autour du trou. Il est difficile d'analyser l'influence d'un trou circulaire sur le comportement des bandes de type B (ou de type C) car leurs emplacements dans le matériau ne peuvent pas être prédits. En perspective, il serait intéressant de compléter l'étude par des simulations numériques.

Références:

Ait-Amokhtar H., Boudrahem S., Fressengeas C. (2006), *Spatiotemporal aspects of jerky flow in Al–Mg alloys, in relation with the Mg content*, Scripta Mater. **54(12):** 2113-2118.

Ait-Amokhtar H., Fressengeas C., Boudrahem S. (2008), *The dynamics of Portevin-Le Chatelier bands in an Al-Mg alloy from infrared thermography*, Mater. Sci. Eng:A. **488(1-2):** 540-546.

Ait-Amokhtar H., Fressengeas C. (2010), *Crossover from continuous to discontinuous propagation in the Portevin-Le Chatelier effect*, Acta Mater. **58 (4):** 1342-1349.

Ait-Amokhtar H., Vacher P., Boudrahem S. (2006), *Kinematics fields and spatial activity of Portevin–Le Chatelier bands using the digital image correlation method*, Acta Mater. **54(16):** 4365-4371.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Chibane N., Ait-Amokhtar H., Fressengeas C. (2017), *On the strain rate dependence of the critical strain for plastic instabilities in Al-Mg alloys*, Scripta Mater. **130 (15):** 252-255.

Chihab K., Estrin Y., Kubin L.P., J. Vergnol (1987), *The kinetics of the Portevin-Le Chatelier bands in an A1-5at%Mg alloy*, Scripta Metall **21(2)**: 203-208.

Dahdouh S., Mehenni M., Ait-Amokhtar H. (2021), *Kinetics of formation and propagation of type A Portevin-Le Chatelier bands in the presence of a small circular hole*, Journal of Alloys and Compounds 885:160982.

Kubin L.P., Estrin Y. (1991), *Dynamic strain ageing and the mechanical response of alloys*, J. Phys. III. **1(6):** 929-943.

Louche H., Vacher P., Arrieux R. (2005), *Thermal observations associated with the Portevin-Le Châtelier effect in an Al-Mg alloy*, Mater. Sci. Eng. A. **404 (1-2):** 188-196.

McCormick P.G. (1972), *A model for the Portevin-Le Chatelier effect in substitutional alloys*, Acta Metall. **20(3):** 0351-354.

Mehenni M., Ait-Amokhtar H., Fressengeas C. (2019), *Spatiotemporal correlations in the Portevin-Le Chatelier band dynamics during the type B - type C transition*, Mater. Sci. Eng:A. **756(22):** 313-318.

Nogueira de Codes R., Benallal A. (2011), *Influence of specimen geometry on the Portevin-le chatelier effect due to dynamic strain aging for the AA5083-H116 aluminum alloy*, J.Mech.Mater and Stru. **6(7-8):** 951-968.

Pink E., Grinberg A. (1982), *Stress Drops In Serrated Flow Curves Of A1-5Mg*, Acta Metall. **30(12):** 2153–2160.

Ranc N., Wagner D. (2008), *Experimental study by pyrometry of Portevin-Le Châtelier plastic instabilities-Type A to type B transition*, Mater. Sci. Eng. A **474 (1-2):** 188-196.

Rousselier G., Morgeneyer T.F., M. Mazière, S.Ren, Forest S. (2017), *Interaction of the Portevin-Le Chatelier phenomenon with ductile fracture of a thin aluminum CT specimen: experiments and simulations*, Int. J. Fract. **206:** 95-122.

Spencer K., Corbin S.F., Lloyd D.J. (2002), *Notch fracture behaviour of 5754 automotive aluminium alloys*, Mater. Sci. Eng. A **332(1-2):** 81–90.

Van den Beukel A. (1975), *Theory of the effect of dynamic strain aging on mechanical properties*, Phys. Stat. Sol. **30(1):** 197-206.

Ziani L., Boudrahem S., Ait-Amokhtar H., Mehenni M., Kedjar B. (2012), *Unstable plastic flow in the Al-2%Mg alloy, effect of annealing process*, Mater. Sci. Eng:A. **536:** 239-243.

Zhemchuzhnikova D., Lebyodkin M., Yuzbekova D., Lebedkina T., Mogucheva A., Kaibyshev R. (2018), *Interrelation between the Portevin Le-Chatelier effect and necking in AlMg alloys*, Int. J. Plast. **110:** 95-109.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

APPROCHE QSRR DE LA RÉTENTION CHROMATOGRAPHIQUE DES PHENOLS

Houria NACER
Enseignante (MCA), Université Larbi Ben Mhidi. Oum El Bouaghi. Faculté des sciences exactes, sciences de la nature et de la vie. département des sciences de la matière.
nacerhouria@yahoo.fr

Hamza HADDAG
Chercheur Docteur, Université Badji Mokhtar Annaba Laboratoire de Synthèse et Biocatalyse Organique, Département de Chimie, Faculté des Sciences
haddaghamza@yahoo.fr

Said TOUAM
Chercheur, Doctorant. Université Larbi Ben Mhidi. Oum El Bouaghi. Faculté des sciences exactes, sciences de la nature et de la vie. département des sciences de la matière.
touam_said@yahoo.fr

Noureddine DADA
Enseignant (MCA) , Université Badji Mokhtar Annaba Laboratoire de Synthèse et Biocatalyse Organique, Département de Chimie, Faculté des Sciences.
daddanaouri@yahoo.fr

Abstract:
To predict a given physicochemical or biological property, some relationships between the chemical structure and the desired property are established.
Chromatography is a unique analytical method that can provide a large amount of quantitatively accurate, reproducible and comparable retention data for large sets of chemical compounds.
Multiple regression analysis is most often used to process retention data and extract chemical information about analytes.
The methodology of quantitative structure retention relationships (chromatographic) (QSRR) can be a valuable source of knowledge both on the nature of the analytes and of the macromolecules forming the stationary phases. Therefore, quantitative structure-retention relationships have been considered as a model approach to establish strategy and methods of property prediction.
Key words: QSRR, Retention predictions, Gas chromatography, Phenols

Introduction:

Dans l'état actuel de développement de la chimie, il apparaît plus facile de synthétiser un composé avec une structure chimique définie qu'avec une propriété requise.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

D'habitude, les voies de réaction peuvent être correctement estimées pour des structures chimiques établies, considérant que la prédiction des propriétés du ou des produits spécifiques de la réaction est toujours une question de conjectures scientifiques [1].
Pour prévoir une propriété physicochimique ou biologique donnée, des relations doivent être établies entre la structure chimique et la propriété désirée.
Ces dernieres devent être décrites en termes quantitatifs fiables. Pour obtenir des relations statistiquement significatives, on a besoin d'une série relativement importante de composés diversifiés (analytes).
Les relations structure rétention chromatographique QSRR sont considérées comme une approche modèle pour établir des méthodes de prédiction des propriétés.
En 1977, les trois premières publications parurent sur ce qu'on appelle maintenant QSRR [2-4]. Plusieurs livres traitent de fiables méthodes QSRR établies pour prévoir la rétention et élucider le mécanisme moléculaire de rétention sur diverses phases stationnaires [5-9].

Problématique:

La rétention chromatographique gazeuse de 42 phénols sur 2 phases stationnaires polaires NGA constituée de polynéopentylglycoladipate et OV255 constituée de 3-cyanopropylméthylpolysiloxane(OV-225).
La méthodologie QSAR/ QSPR a été utilisée pour relier l'indice de rétention sur une colonne polaire (NGA), d'un ensemble de composés phénoliques, à des descripteurs moléculaires calculés à l'aide du logiciels hyperchem et calculés à la main à partir des matrices de distance et d'adjacence des structures moléculaires, ainsi que les indices de rétention sur une colonne OV225.
Les 42 composés ont été scindés en deux ensembles, l'un a servi à la calibration et est composé de 30 phénols (tableau 1) et le second est composé de 11 phénols (tableau 2) et a servi à la validation, aprés nettoyage des données.

1. Validation interne:

On a établi deux modèles distinct , La taille de chaque modèle a été fixée par la valeur optimale du coefficient de corrélation R^2 et R^2 prévue issus des graphes (R^2, $R^2_{prévu}$) = f(p), p étant le nombre de descripteurs.(fig 1.) et (fig 2.) pour les modèles étudiés.

Les deux modèles sélectionnés sont une fonction linéaire à deux variables et sont principalement construits sur le descripteur I_{OV225}, qui apparait dans tout les modèles, la polarisabilité et le moment dipolaire.

2. Validation externe: Une validation externe supplémentaire, en plus du Q^2_{ext} comunément usité, selon Golbraikh et Tropsha [10] est appliquée uniquement à l'ensemble de test. Selon les critères recommandés de Tropsha *et al.*, un modèle de QSPR prédictive, doit satisfaire aux conditions suivantes:

1) $R^2_{CV\ EXT} > 0{,}5$ (1.a)
2) $R^2 > 0{,}6$ (1.b)
3) $(R^2 - R_0^2)/R^2 < 0{,}1$ et $0{,}85 < k < 1{,}15$ (1.c)
   $(R^2 - R'^2_0)/R^2 < 0{,}1$ et $0{,}85 < k' < 1{,}15$ (1.d)
4) $\left|R_0^2 - R_0'^2\right| < 0{,}3$ (1.e)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Où

$$R = \frac{\sum (y_i - \bar{y})(\tilde{y}_i - \bar{\tilde{y}})}{\sqrt{\sum (y_i - \bar{y})^2 \sum (\tilde{y}_i - \bar{\tilde{y}})^2}} \quad (2\text{-a})$$

$$R_0^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - y_i^{r_0})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2} \quad (2\text{-b}) \qquad R_0'^2 = 1 - \frac{\sum (\tilde{y}_i - \tilde{y}_i^{r_0})^2}{\sum (\tilde{y}_i - \bar{\tilde{y}})^2} \quad (2\text{-c})$$

$$k = \frac{\sum (y_i \tilde{y}_i)}{\sum (\tilde{y}_i)^2} \quad (2\text{-d}) \qquad k' = \frac{\sum (y_i \tilde{y}_i)}{\sum (y_i)^2} \quad (2\text{-e})$$

où R est le coefficient de corrélation entre les valeurs calculées et expérimentales dans l'ensemble de test; R_0^2 (valeurs calculées par rapport aux observées) et $R_0'^2$ (valeurs observées par rapport aux calculées) sont les coefficients de détermination; k et k 'sont les pentes des droites de régressions passant par l'origine pour les valeurs calculées par rapport aux valeurs observées et observées par rapport aux calculées, respectivement; $y_i^{r_0}$ et $\tilde{y}_i^{r_0}$ sont tels que définis respectivement par : $y_i^{r_0} = k\,\tilde{y}$ et, $\tilde{y}_i^{r_0} = k'\,y$; et les sommations sont sur tous les échantillons dans l'ensemble de calibration [11].

N°	Molécules	I_{OV225}	I_{NGA}	N°	Molécules	I_{OV225}	I_{NGA}
1	2-mythylphenol	1587	1742	16	4-methoxyphenol	1210	1930
2	4-methylphenol	1654	1813	17	3-methoxyphenol	1211	1940
3	3-methylphenol	1648	1782	18	2,3,5-trimethylphenol	1260	1823
4	2,6-dimethylphenol	1593	1716	19	4-bromophenol	1274	2054
5	2,4-dimethylphenol	1660	1825	20	3-methyl-4-chlorophenol	1283	2025
6	3-ethylphenol	1742	1898	21	4-aminophenol	1314	2154
7	4-ethylphenol	1746	1890	22	4-hydroxyphenol	1334	2330
8	3,5-dimethylphenol	1706	1877	23	3-aminophenol	1335	2219
9	2,3-dimethylphenol	1693	1857	24	2,4,6-trichlorophenol	1349	1928
10	2.4-dichlorophenol	1708	1877	25	2,4,5-trichlorophenol	1362	2039
11	4-chlorophenol	1922	2058	26	3-hydroxyphenol	1368	2371
12	3-chlorophenol	1911	2061	27	3,5-dichlorophenol	1391	2217
13	2,4,6-trimethylphenol	1612	1778	28	4-iodophenol	1398	2230
14	2.6-dichlorophenol	1727	1871	29	4-carboxymethylphenol	1500	2376
15	4-methoxyphenol	1930	2050	30	2-aminophenol	1242	2039

Table 1. Ensemble de calibration

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

N°	Molécule	I_{OV225}	I_{NGA}
1	2-isopropyl-5-methylphenol	1776	1932
2	2-methoxyphenol	1544	1627
3	2.6-dimethoxyphenol	1936	2014
4	2-methoxy-4-propylphenol	1810	1884
5	4-carbaldehyd-2-ethoxyphenol	2199	2235
6	4-methyl-2,6-dimethoxyphenol	2076	2106
7	4-ethanoyl-2-methoxyphenol	2283	2326
8	4-ethanoylphenol	2478	2529
9	4-isopropyl-2,6-dimethoxyphenol	2256	2256
10	4-ethanoyl-2,6-dimethoxyphenol	2685	2683
11	4-Allyloxy-2-methoxy-phenol	1848	1923

Table 2. Ensemble de validation

Méthodes de calcul:

Nous avons utilisé le logiciel de modélisation moléculaire HyperchemTM 6.03 [12] pour représenter les molécules puis, a l'aide de la methode semi-empirique AM1 (Austin Model), on a obtenu les optimisations géométriques finales.

Tous les calculs ont été menés dans le cadre du formalisme de Hartee-Fock avec contrainte de spin sans interaction de configuration.

Les structures moléculaires ont été optimisées a l'aide de l'algorithme Polak-Ribiere avec pour critère une racine du carré moyen du gradient égale à 0,001 kcal/mol. Les géométries ainsi optimisées, nous avons procédé au calcul des énergies.

nous avons aussi calculé quelques indices topologiques.

Les descripteurs hautement corrélés ($R \geq 0{,}95$) ont été exclus.

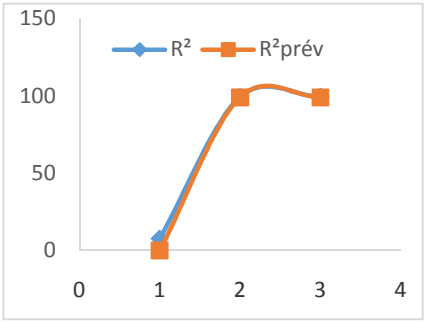


Figure 1: variation R^2, R^2prév=f(p) lorsqu'on impose la polarisabilité

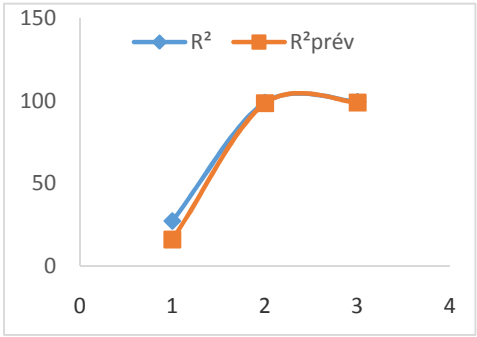


Figure 2: variation R^2, R^2prév=f(p) lorsqu'on impose µdipolaire.

Résultats et discussions:

1. Choix des modèles:

Les deux meilleurs modèles sélectionnés à deux descripteurs sont dépendant de l'indice de rétention sur la colonne polaire I_{OV225} combiné à la polarisabilité dans le premier modèle, et au moment dipolaire dans le deuxième modèle.

les valeurs de polarisabilité importante des molécules nous renseigne que les molécules étudiées sont polarisables, nous avons alors un moment dipolaire "induit" par la présence d'un champ électrique.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

A noter que ce champ électrique peut être créé par un dispositif formé par une molécule polaire (phase stationnaire polaire de la colonne I_{NGA}) voisine de la molécule éluées et influencée .D'où le choix des deux modèles.

2. Analyse de la régression des deux modèles selectionnes:

2.1. Premier modèle:

L'équation de régression est: $\mathbf{I_{NGA} = 302 - 6{,}90\ P + 0{,}969\ I_{OV225}}$

S	R^2	$R^{2'}$(ajust)	R^2(prév)
22.0771	99.2%	99.2%	98.84%

2.2.Deuxième modèle:

L'équation de régression est: $\mathbf{I_{NGA} = 172 - 6{,}60\ \mu_{dipolaire} + 0{,}991\ I_{OV225}}$

S	R^2	$R^{2'}$(ajust)	R^2(prév)
23.9343	99.1%	99.0%	98.57%

.

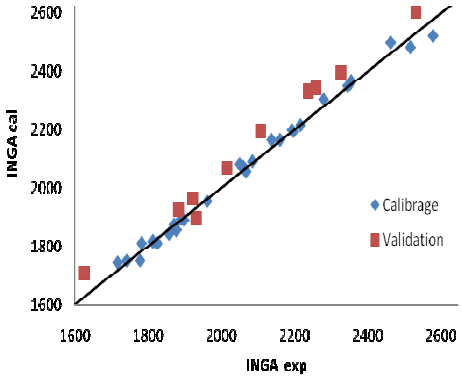


Figure 3: Qualité de l'ajustement (Cas de la polarisabilité) (modèle1)

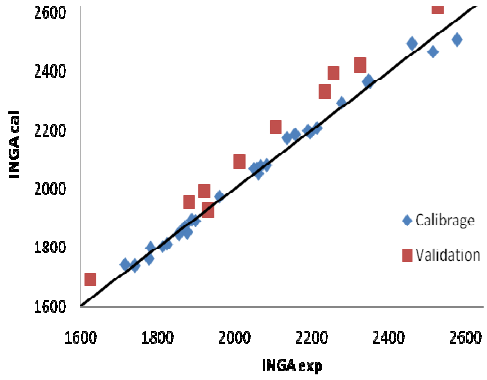


Figure 4: Qualité de l'ajustement (Cas du moment dipolaire) (modèle2)

Autour de la première bissectrice, la dispersion des points en calibrage est moindre qu'en validation. Nous pouvons dire que l'ajustement du modèle incluant la polarisabilité (fig.3) est meilleur que celui incluant le moment dipolaire (fig.4), comme on le remarque, a une tendance à la surestimation en validation car dix points (composés) sont très éloignés de la première bissectrice.

3. Développement et validation des deux modèles.

La qualité de l'ajustement a été évaluée par le coefficient de détermination, R^2, et l'écart quadratique moyen calculé sur l'ensemble de calibration selon la formule (1) :

$$EQMC = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=0}^{n}(\hat{Y}_i - Y_i)^2} \qquad (1)$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Y_i et $\hat{Y}_i$étant les valeurs mesurées et éstimées de la variable dépendante des modèles 1 et 2.

Pour juger de la qualité d'un modèle, il est important de considérer le coefficient de prédiction externe calculé selon la formule (2) :

$$Q^2_{ext} = 1 - \frac{\Sigma_{i=1}^{next}(yt-\hat{y}t)^2 / n_{ext}}{\Sigma_{i=1}^{n}(yi-\bar{Y})^2 / n} \qquad (2)$$

La somme des carrés des erreurs de prédiction (désignée par l'acronyme PRESS (Predictive Residual Sum of Squares) est une mesure de la dispersion des estimations, On l'utilise pour définir le coefficient de prédiction Q^2_{Loo}

$$Q^2_{Loo} = 1 - \frac{PRESS}{SCT} = 1 - \frac{\Sigma_1^n(Y_i - \hat{Y}_{i/i})^2}{\Sigma_1^n(Y_i-\bar{Y})^2} \qquad (3)$$

Une valeur de $Q^2_{LOO} > 50\%$ est en général , considérée comme satisfaisante, une valeur de $Q^2_{LOO} > 90\%$ est excellente.

Pour le premier modèle:

$Q^2_{EXT}(1) = 92\%$ $Q^2_{LOO}= 99.23\%$

Pour le deuxième modèle:

$Q^2_{EXT}(2) = 85.79\%$ $Q^2_{LOO}(2) = 94.79\%$

3.1. Comparaison des deux modeles:

Modèle 1

Q^2_{LOO}	EQMC1	Q^2_{ext1}
99,23%	20,94	92%

Modèle 2

Q^2_{LOO}	EQMC2	Q^2_{ext2}
94,79%	22,7	85,79%

le premier modèle présente des paramètres statistiques excellents pour le $Q^2_{LOO} > 99\%$, alors que le deuxième modèle présente des paramètres uniquement satisfaisants.

Nos deux modèles ont une robustesse excellente de prédire les valeurs des indices de rétention I_{NGA}d'autres ensembles similaires.

En fait, si une forte valeur de Q^2 est une condition nécessaire d'une possible capacité prédictive élevée d'un modèle, cette condition seule n'est pas suffisante. il faut examiner les autres parametres statistiques. C'est pour cela nous avons eu recours aux métriques de Golbraikh et Tropsha concernant seulement l'ensemble de validation pour les modèles QSRR et nous les avons reunis dans le tableau 3 suivant:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Modèle	$R^2_{CV\ EXT}$	R^2	k	k'	R_0^2	$R_0'^2$	$(R^2 - R_0^2)/R^2$	$(R^2 - R_0'^2)/R^2$	$\lvert R_0^2 - R_0'^2 \rvert$
Polarisabilité	0.947	0.9893	0.9722	1.0284	0.9598	0.956	0.0299	0.0337	0.0038
Moment dipolaire	0.9108	0.9916	0.9621	1.0392	0.9271	0.9163	0.065	0.076	0.0109

Tableau 3. Statistiques complémentaire pour l'ensemble de validation

Les deux modèles sont valides selon les critères précédemment mentionnés avec une légère avance pour le modèle avec la polarisabilité comme second descripteur. les valeurs des trois dernières métriques sont nettement plus faibles dans le cas polarisabilité.
La figure 5 qui représente le graphique des coefficients statistiques Q^2 et R^2 qui permet de comparer les résultats obtenus pour les modèles randomisés au modèle réel de départ et il est clair que les statistiques obtenues pour les vecteurs modifiés d'I_{NGA} sont plus petites que celles du modèle QSRR réel (le point isolé sur la figure), ce qui permet d'affirmer que le modèle proposé n'est pas aléatoire et peut être appliqué.

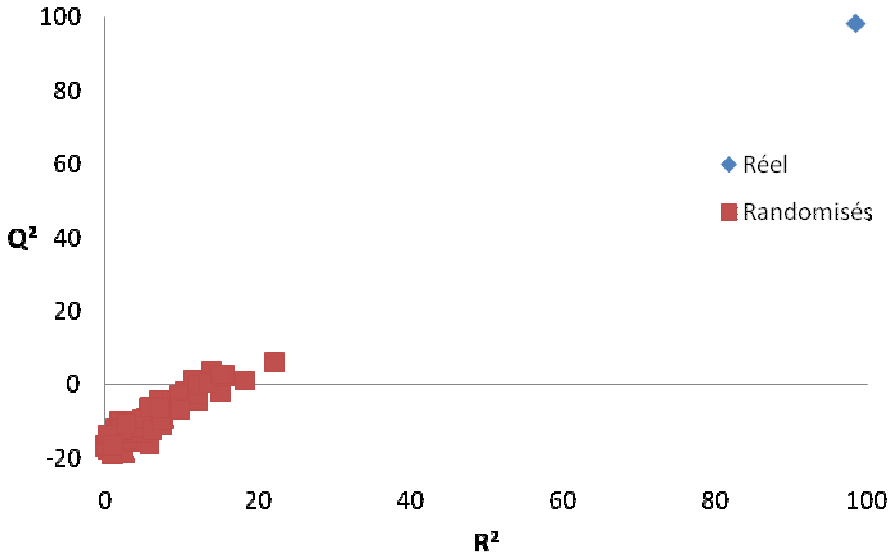


Figure 5: Test de randomisation du modèle de la polarisabilité.

Conclusion:

Lors de la validation et le choix du modèle recherché parmi les deux choisis, nous avons essayé de maximiser la valeur du coefficient de prédiction des modèles par la méthode de la validation croisée "leave-one-out" (LOO).
Ces statistiques permettent de nous assurer de la qualité de l'ajustement, de la robustesse interne et externe, des capacités prédictives et de la possibilité d'extension suffisante de chaque modèle.
Nous avons remarqué en examinant le modèle 2, qu'il a des tendances à la surestimation de la variable cible à cause de la dispersion de la majorité des résidus sur la figure 4, représentant la distribution des valeurs résiduelles en fonction des valeurs ajustées, la valeur de Q^2_{ext2}= 0,8579 <0.9 est un indice de sa faible capacité prédictive comparée à celle du modèle 1 pour lequel Q^2_{ext1}= 0,92.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Pour éviter une surestimation de la capacité prédictive du modèle 2, nous avons adopté le modèle 1 qui a d'excellente capacité prédictive de I_{NGA} et une robustesse interne et externe.
I_{NGA} pour les 31 composés utilisés pour la calibration est bien corrélée avec les descripteurs P et I_{OV225}, d'ou la grande valeur du coefficient de détermination R^2=99,2%.
En connaissant donc uniquement la polarisabilité de la molécule qui est facilement calculable nous pouvons, par le biais de notre modèle, prédire l'indice de rétention sur la colonne NGA moyennant la valeur de l'indice pour une OV225 et inversement.

Références:

[1]. **Kaliszan R** (1992) Quantitative structure–retention relationships. Anal Chem 64:619A–631A
[2]. **Kaliszan R**, Foks H (1977) The relationship between the Rm values and the connectivity indices for pyrazine carbothioamide derivatives. Chromatographia 10:346–349
[3]. **Kaliszan R** (1977) Correlation between the retention indices and the connectivity indices of alcohols and methyl esters with complex cyclic structure. Chromatographia 10:529–531
[4]. **Michotte Z**, Massart DL (1977) Molecular connectivity and retention indexes. J Pharm Sci 66:1630–1632
[5]. **Smith RM** (1995) Retention and selectivity in liquid chromatography. Elsevier, Amsterdam
[6]. **Jurs PC** (1996) Computer software applications in chemistry. Wiley, New York
[7]**. Forgacs E**, Cserhati T (1997) Molecular bases of chromatographic separations. CRC Press, Boca
[8]**.Kaliszan R** (1997) Structure and retention in chromatography. A chemometric approach. Harwood, Amsterdam
[9]. **Jinno K** (ed) (1997) Chromatographic separations based on molecular recognition. Wiley, New York.
[10]. **Golbraikh A**, Tropsha A, (2002*),"Beware of q^2!"*,J, Mol, Graph, Model, 20: 269-276
[11]. **Amel Bouakkadia,** Hamza Haddag, Nabil Bouarra & Djelloul Messadi, *QSPR study of the water solubility of a diverse set of agrochemicals: hybrid (GA/ MLR) approach*. Rev. Sci. Technol., Synthèse 32: 12-21
HyperchemTM Release 6.03 for Windows, Molecular Modeling system (2000)
[12] HyperchemTM Rekase 6.03 for Windows, Molecular Modeling system (2000)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5
2021
ISSN: 2588-1760

ALUMINUM DOPING EFFECT ON ELASTIC PROPERTIES OF TIN OXIDE THIN FILMS

Zakaria HADEF
Dr, Department of physics, Faculty of Sciences, University 20 Août 1955, BP 26, 21000 Skikda, Algeria,
zaki_hd2013@yahoo.fr z.hadef@univ-skikda.dz

Kenza KAMLI
Dr, Department of physics, Faculty of Sciences, University 20 Août 1955, BP 26, 21000 Skikda, Algeria,
kenza_kamli@yahoo.fr

Amel GACEM
Dr, Department of physics, Faculty of Sciences, University 20 Août 1955, BP 26, 21000 Skikda, Algeria,
gacem_amel@yahoo.fr

Abstract:
In this paper, we investigate the effect of Aluminum doping on elastic properties of tin oxide thin films were deposited onto preheated glass substrates using the chemical spray pyrolysis method. The atomic concentration ratio (y) was varied between 0 and 7 at. %. Reflection coefficients, $R(\theta)$, acoustic signatures, $V(z)$, acoustic wave velocities, V_i, of these films were studied. Analysis and quantification of Al doping effects lead to the determination of semi-empirical formulas applicable to all acoustic parameters with different characterizing constants. These relations for propagating Rayleigh, longitudinal and transverse waves velocities V_i are of the form: $V_i = A_i\,(y) + V_{i0}$; These formulas are important for the prediction of elastic parameters at any given Al doping of SnO_2.

Key words: (SnO_2: Al), Spray Pyrolysis, Elastic Properties, Acoustic Velocities.

Introduction:

Aluminum doped tin oxide(SnO_2: Al) an emerging class of very promising Transparent Conducting Oxides (TCO) materials (Soitah, 2010), show dual properties which are a good electrical conductivity and a high optical transparency in the visible region (Khelifi, 2016). It has been used in a wide range of application in science and technology particular in photovoltaic applications (Abdallah, 2018), in flat panel display devices (Hedi Surahman, 2015) and heat reflecting mirrors (Bilgin, 2010). (SnO_2: Al) films are well established due to its stability towards atmospheric conditions and economic production cost.

Scanning acoustic microscope (SAM) is one of the important tools for non-destructive established to characterize materials (Kar, 2007). Microanalysis mode is employed to characterize the elastic properties of materials via propagation of acoustic wave's measurement (Cros, 1998).

Problematic:

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5
2021
ISSN: 2588-1760

In this paper, Al doped SnO_2 thin films are characterized using SAM simulation. The influences of doping concentration on the elastic properties of the (SnO_2: Al) thin films were investigated.

Materials and methods:

Experimental details:

Thin films of (SnO_2: Al) were deposited on glass substrate (2.5 cm × 2.5 cm) were cleaned firstly for 5 minutes with double distilled water, then rinsed in an ultrasonic bath for 5 minutes with bi-distilled water. The typical equipment of the CSP method consists of an atomizer, a precursor solution, substrate heater, a temperature controller and a carrier gas that serves for the pulverisation of the solution (Ajili, 2013). We used Aluminum chloride ($AlCl_2$) as precursor for the cobalt doping. Different values of do pant concentration were used (y = 0, 3, 5 and 7 at. %), where (y) is the concentration ratio in the spray solution).

The experimental setup used to spray Aluminum doped tin oxide thin layers involves a heating system fixed on a two-dimensional moving table allowing pulverizing the isothermal zone containing the heated substrates. The area was used as a carrier gas that serves to pulverize the solution (Ajili, 2013). This method is simple, have a low cost and can be used in large-scale production. Moreover, it does not require the use of vacuum. (SnO_2: Al) were deposited on preheated glass substrates held at a temperature of 300 °C with a distance samples-nozzle of 27 cm and the spray solution flow rate is 20 mL.min^{-1} (Soitah, 2010).

Modeling approach:

SAM approach consists of theoretical determination of these velocities from the so-called acoustic materials signatures. This analog signal received by a transducer and focused by the position of the acoustic lens at the sample against the distance *z*, under an incidence angle with the reflected ones (Kushibiki, 1985). V*(z)* is the result of the several interferences of all the leaky wave modes, such as leaky surface acoustic wave, SAW, leaky pseudo-SAW, leaky surface-skimming compression wave, leaky Lamb wave, and harmonic waves. However, only the velocity of leaky SAW's has been extracted from the *V(z)* curves in microanalysis mode proposed by Sheppard and Sheppard (Sheppard, 1981)who derived the following expression:

$$V(z) = \int_0^{\theta_{max}} P^2(\theta) R(\theta) [\exp(2jk_0 z\cos\theta)] \sin\theta\cos\theta d\theta \qquad (1)$$

Here $P(\theta)$ is the pupil function, $k_0 = 2\pi/\lambda$ is the wave number in the coupling liquid, $j = \sqrt{-1}$, θ is the half-opening angle of the lens and $R(\theta)$ is the reflection coefficient that is given by:

$$R(\theta) = \frac{(Z_{sol} - Z_{liq})}{(Z_{sol} + Z_{liq})} \qquad (2)$$

Where Z_{sol} and Z_{liq} are solid and liquid acoustic impedances, respectively; they satisfy the following relationships:

$$Z_{sol} = \cos^2 2\theta_T + \sin^2 2\theta_T \qquad (3)$$

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5
2021
ISSN: 2588-1760

$$Z_{liq} = \rho_{liq} \frac{V_{liq}}{cos\theta_{liq}} \quad (4)$$

Where Z_{liq} and Z_{sol} are respectively acoustic impedances of coupling liquid and solid, $V_{liq}$is the propagation velocity of the waves in the coupling liquid which has a density ρ_{liq}, θ_T is the critical angle correspond the excitation of transverse mode.

The steps of the SAM approach, consist of determining SAW velocities of different modes, calculating acoustic signatures and deducing SAW velocities via fast Fourier transform, FFT, treatment of periodic *V(z)*. The details of these steps can be found elsewhere (Hadef, 2018).

Results and discussions:

Reflection coefficients/

The reflection function, *R(θ)*, was first calculated for different atomic concentration ratio (y = 0, 3, 5 and 7 at. %) of Al doped $SnO_2$to show their effects in the calculation of Rayleigh velocity. The curves obtained are shown in Fig. 1. For a better representation of the curve and since *R(θ)* is a complex function, we have separated the amplitude curves (Fig. 1-a) from those of the phase (Fig. 1-b). Then, for the deposited metals mentioned above, the real parts and the imaginary parts were superposed as a function of the angles of incidence θ_i.

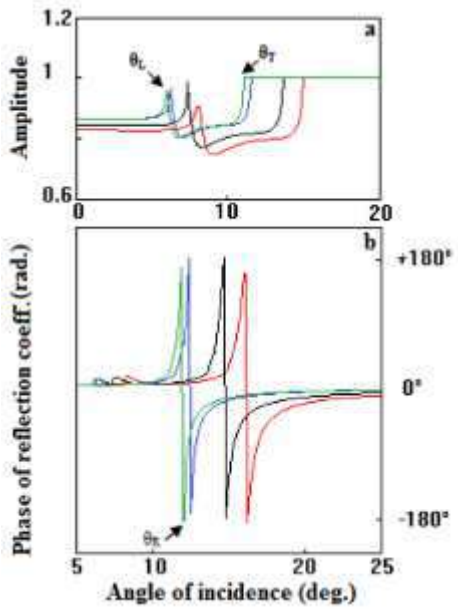


Fig1. Reflection coefficients: Amplitude (a) and phase (b) as a function of incidence angles for different atomic concentration ratio y: (——) 0 at. %, (——)3 at.%, (——) 5 at.% and (——) 7 at. % of Aluminum doped tin oxide.

Following Figure 1-a, representing the amplitude of *R(θ)* as a function of the incidence angle θ_i, we can clearly observe: a first amplitude fluctuation when the incidence angle reaches the values of the critical longitudinal angles, θ_L. The change in

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

θ_L to higher values. Then, a second fluctuation when the angle of incidence reaches the values of the critical transverse angles, θ_T. Between θ_L and θ_T amplitude of $R(\theta)$ remains constant. Finally, beyond θ_T the amplitude of $R(\theta)$ increases to reach the unit corresponding to total reflection.

Following Figure 1-b, representing the phase of $R(\theta)$ as a function of θ_i; it can be easily noticed that almost a 2π transition is obtained for (y = 5at. %). These transitions occur at the critical angle, θ_R, which corresponds to the Rayleigh mode, which is the most important in the current simulation conditions. Thus, the Rayleigh mode dominates all other modes leading to the fact that the longitudinal critical angle, θ_L, is not very noticeable.

It can also be seen that the amplitude of the transition in the Rayleigh mode phase becomes lower than the usual 2π value for (y = 5 at. %). While the position, i.e. the value of θ_R moves to lower values (behaviour similar to that observed with θ_L in Figure 1-a). In addition, it is clear that all modes are generated with angles less than 20°.

Acoustic signatures and treatment:

Typical Acoustic signatures$V(z)$ results are illustrated in Figure 2 for different atomic concentration ratio (y = 0, 3, 5 and 7 at. %) of Aluminium doped tin oxide; it should be noted that similar curves were obtained for all other cases. It is clear that both curves exhibit oscillatory behavior due to constructive and destructive interferences between axial beams and the reflected leaky waves, in the reflection SAM configuration.

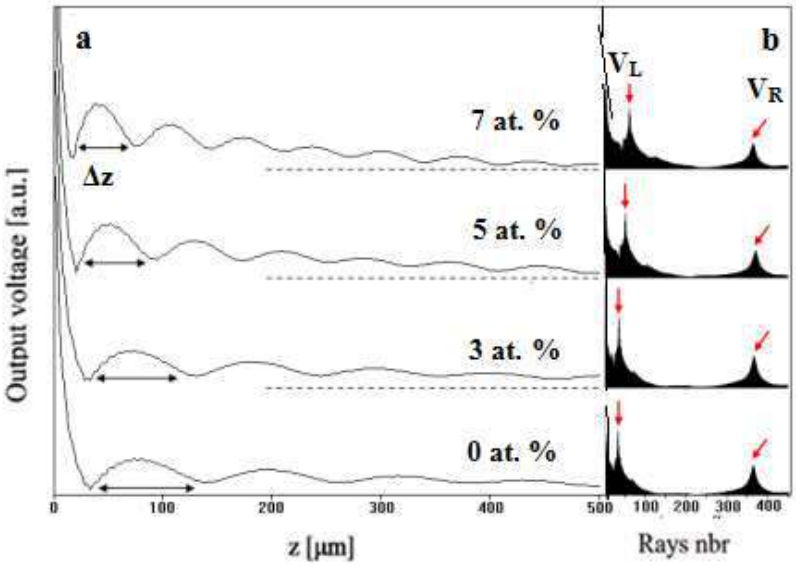


Fig2. Acoustic signatures and their corresponding FFT spectra for different atomic concentration ratio (y = 0, 3, 5 and 7 at. %) of Al doped SnO_2.

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5
2021
ISSN: 2588-1760

The spacing between two successive maxima or successive minima, known as Δz, differs from one case. This oscillatory behavior is treated via fast Fourier transform, FFT, analysis. The obtained spectra are displayed in Figure 2. It is well established that under normal operating conditions of a SAM, the most dominating mode is the Rayleigh one. Hence, the principal peak obtained in FFT spectra (Fig. 1) represents such a mode form which the Rayleigh velocity, V_R, is deduced according the following formula [13]:

$$V_R = \frac{V_{liq}}{\left[1 - \left(V_{liq}/2f\Delta z\right)^2\right]^{1/2}} \quad (7)$$

The results, thus obtained, are regrouped in Table 1 for acoustic velocities: (longitudinal, transverse and Rayleigh modes)of different doping atom ratio (y) of (SnO_2: Al).

Doping ratio (at. %)	*Lattice parameter (°A)*		ρ (Kg/m^3)	E (GPa)	G (GPa)	V_L (m/s)	V_T (m/s)	V_R (m/s)
	A	C						
Undoped	6.648	4.700	6950	118.6	42.3	5447	2580	2389
3	6.637	4.693		123.5	47.5	5527	2618	2424
5	6.634	4.691		124.6	48.6	5583	2645	2449
7	6.628	4.687		125.1	49.0	5636	2670	2473

Table 1. Characteristics of Aluminium doped tin oxide: lattice parameters (a and c), density (ρ),Young's (E) and shear (G) moduli, calculated velocities: Longitudinal(V_L), Transversal(V_T) and Rayleigh(V_R).

The simulation conditions are those usually used experimentally in the case of a reflexion scanning acoustic microscope, SAM [25, 26] a half opening angle of the lens of 50°, an operating frequency, f = 142 MHz and water as a coupling liquid whose wave velocity, V_{liq}equal to 1500 m/s and density, ρ_{liq} equal to 1000 kg/m^3. The choice of this coupling liquid is imposed by the fact that the majority of studied doped materials are characterized by slow or medium SAWvelocities.

Quantification of Fluorine and cobalt co-doping effect on acoustic parameters:

The deduced V_R values are better illustrated in Figure 3 as a function of atomic concentration ratio (y) of (SnO_2: Al). It can be noticed that there is a linear increases of V_R with (y) increasing. This variation is due to the crystalline structure of SnO_2 which becomes more compact by doping it. As the atomic concentration of Al doping increases, the lattice volume get closer which leads to a better wave propagation initially. In order to analytically quantify such behaviors, we deduced a relation between Rayleigh velocity and atomic concentration ratio, via curve fitting, of the form:

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5
2021
ISSN: 2588-1760

$$V_R = 12\,(y) + 2389 \quad (8)$$

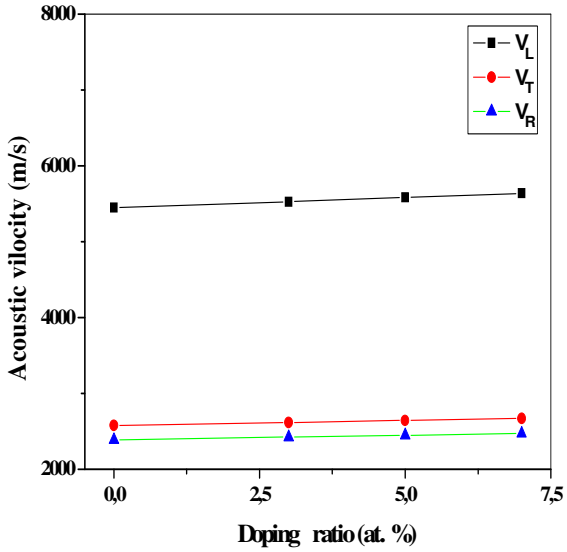


Fig3. Dispersion of acoustic propagation velocity with atomic concentration ratio; the continuous line (——) represents the best fit.

It should be noted that similar behaviors were deduced for longitudinal and transverse velocities; the following relations were also deduced:

$$V_L = 27\,(y) + 5447 \quad (9)$$

$$V_T = 13\,(y) + 2580 \quad (10)$$

A close look at the above relations shows clearly that they all follow the same variations that take the following analytical form:

$$V_i = A_i(y) + V_{io} \quad (11)$$

where the subscript (i = R, L, T) representing the propagating Rayleigh, longitudinal and transverse mode, respectively, V_{i0}represent propagation velocity of undoped SnO_2 and A_i as being characteristic constants. These relations are of great importance in the prediction of specific applications; it would be possible to predict the stress that the device should undergo by just knowing its elastic parameters and vice versa.

Conclusion:

In this work, Acoustic parameters of (SnO_2: Al) were studied under various doping ratio values (0-7 at. %). Elastic parameters (reflection coefficients, acoustic signatures and acoustic velocities) were calculated for all cases. It has been shown that these parameters change with increasing Al doping. The variations of velocities were expressed by semi-empirical relations. The importance of these formulas lies in the prediction of elastic parameters for any given Al doping ratio in SnO_2 and vice versa.

References:

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Soitah T. N. (2010), *Structural, optical and electrical properties of Fe-doped SnO_2 fabricated by sol-gel dip coating technique*, Materials Science in Semiconductor Processing, **13(3):** 125–131.
Khelifi C. (2016) *Effect of solution flow on the properties of tin dioxide SnO_2 thin films deposited by spray pyrolysis technique*, Optik, **127:** 11055 -11062.
Abdallah B. (2018), *Physical, optical and sensing properties of sprayed zinc doped tin oxide films*, Optik, **158:** 1113-1122.
Hedi Surahman S. S (2015), *Preparation and characterization of transparent conductive SnO_2-F thin film deposited by spray pyrolysis: relationship between loading level and some physical properties*, Procedia Environmental Sciences, *28:* 242-251.
Bilgin V. (2010), *Electrical, structural and surface properties of fluorine doped tin oxide films*, Applied Surface Science, **256(22):** 6586-6591.
Kar A. (2007), *Characterization of the ceramic-metal brazed interface using ultrasonic technique*, Materials Letters, **61(19-20):** 4169-4172.
Cros B. (1998), *Characterization by acoustic microscopy of adhesion in poly(ethylene terephtalate) films coated by aluminium*, Applied Surface Sciences **126(1):** 159-168.
Ajili M. (2013), *Study on the doping effect of Sn-doped ZnO thin films*, Superlattices and Microstructures, **53:** 213-222.
Kushibiki J. (1985), *Material characterization by line-focus-beam acoustic microscope*, IEEE Trans. Sonics and Ultrasonics, **SU32(2):** 189-212.
Sheppard C. (1981), *Effects of High Angles of Convergence on V(z) in the Scanning Acoustic Microscopy,* Applied Physics Letters, **38(11):** 858-859
Hadef Z. (2018), *Acoustical Investigation of Adhesion in Liquid Metal–Ceramic Interfaces*, Metallofiz. Noveishie Tekhnol., **40(7):** 955-965.

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND BIOLOGICAL INVESTIGATIONS OF SCHIFF BASE LIGAND AND THEIR CO(II), CU(II), MN(II) AND ZN(II) COMPLEXES)

Wafa Lamiri
PHD student , Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures - Université FERHAT Abbas - Sétif-1 - 19000, lamiriwafai.308@gmail.com

Fomba Korotoumou
Master student ,Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures - Université FERHAT Abbas - Sétif-1 - 19000, fombakorotoumou3@gmail.com

Lakhemici Kaboub
Professor ,Laboratoire de Chimie, Ingénierie Moléculaire et Nanostructures - Université FERHAT Abbas - Sétif-1 - 19000, kaboublakhemici@gmail.com

Abstract:
Over the years, the chemistry of complexes has been the subject of several researches including those concerning the complexation of metal ions by organic molecules, or Schiff bases; because of their flexible coordination modes and also for their important medicinal properties such as antimicrobial, antibacterial, antifungal and anticancer activity.

In this work the aim we had set was to carry out the synthesis of a Schiff base ligand H2L and four transition complexes namely: L.Cu(II), L.Co(II), L.Mn(II) and L.Zn(II) The characterization of the ligand and its complexes was carried out by UV-visible and FT-IR. The electrochemical study by cyclic votammetry showed that the complexation was carried out by the coordination of the donor sites of the ligand with the metal ions.

Key words: Schiff base, coordianation complexes, cyclic voltameter, DPPH, antioxidant activity.

Introduction:

Schiff base ligand metal complexes have revealed preferable enhancement of their activities after complexation compared to the uncoordinated ligand [1, 2]. The biological relevance of metal complexes has been rationalized and found to be generally dependent on the nature of metal ions, its oxidation state, nature and type of coordinated ligand and isomers [3-4].

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

The interaction of a metal complex containing N and O donor atoms of the salen type shows biological applications, including antibacterial, antifungal and anti-tumor activity [5-6]. These compounds also have catalytic applications ranging from asymmetric epoxidation [7] to solid phase extraction of metal ions [8], polymerization [9], and for the preparation of ion selective electrodes [10].

In addition, we have recently reported some Schiff base metal complexes, including in Cu (II), Co (II) and Ni (II) complexes as potent cancer cell damaging metallodrugs[3-4]. Among them, Cu (II) complexes have shown better cytotoxic efficacy depending on their different ligand-metal coordination architectures.

Thus, the results of previous research works motivated us towards the synthesis of a new Schiff base ligand and its complex derivatives: L.Cu(II), L .Co(II), L.Mn(II) , and L.Zn(II) complexes in order to evaluate their antioxidant activities.

Indeed, the main objective of this work is the synthesis of a Schiff base ligand from a bromo salicylaldehyde and a diamine; its complexation with four different metals and then the evaluation of potential therapeutic effects such as antioxidant activity.

1.Materials and methods:

The IR spectra of the ligand and the complexes are used for the determination of the different functional groups, the samples were pelleted in KBr. The IR apparatus used is of type SHIMADZU FT-IR at the Faculty of Pharmacy of the Ferhat Abbas University of Setif 1.

The UV spectra were plotted over a range of 270 to 800 nm in wavelength in a spectrophotometer of type SHIMADZU and the samples were solubilized in DMF or DMSO with a concentration of 10-3 M.

In cyclic voltammetry, we studied the electrochemical behavior of the ligand and the complexes of concentration 10 -3M, by cyclic voltammetry in Dimethylformamide (DMF) medium, in the presence of tetrabutylammonium perchlorate (TBAP 0.1M) on a platinum wire electrode of 2 mm diameter. The reference electrode is a saturated calomel electrode (SCE) and auxiliary carbon wire electrode. The electroactivity range of the electrolyte solution is between -1.6 and +1.6V/ ECS (i.e. the range in which the voltammetric response is zero.

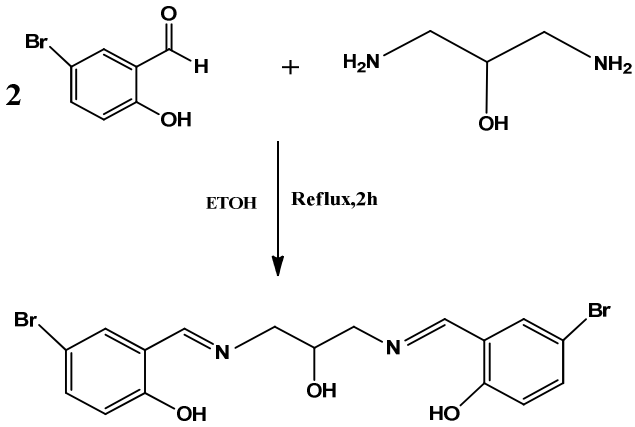
The anti-radical activity of the different complexes and the ligand was evaluated by the DPPH test.

1.1.Synthesis of the Schiff base ligand:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

To prepare Schiff's base, (0.2g ,2 mmoles) of 5-bromosalycilaldehyde is dissolved in a bicol flask in 10 ml of absolute ethanol which is heated while maintaining magnetic stirring to the solution. Then, after 10 minutes, (0.044g ,4 mmoles) of 1,3-diamino-2–propanol is added with a propette and a yellow coloration is observed from the first drop of the second reagent. The reaction mixture was heated to reflux and under nitrogen for two hours at 60◦C.
At the end of the reaction we observe a bright yellow solution , We purified it in the minimum of methanol, let it crystallize one night in the freezer, then filtered under vacuum with very cold methanol. The melting point of 132°C.

The general structure of ligand obtained from chemical analysis and spectral methods , are given in scheme (1) , the full name of the ligand will be replaced by (L) for the rest of this paper .



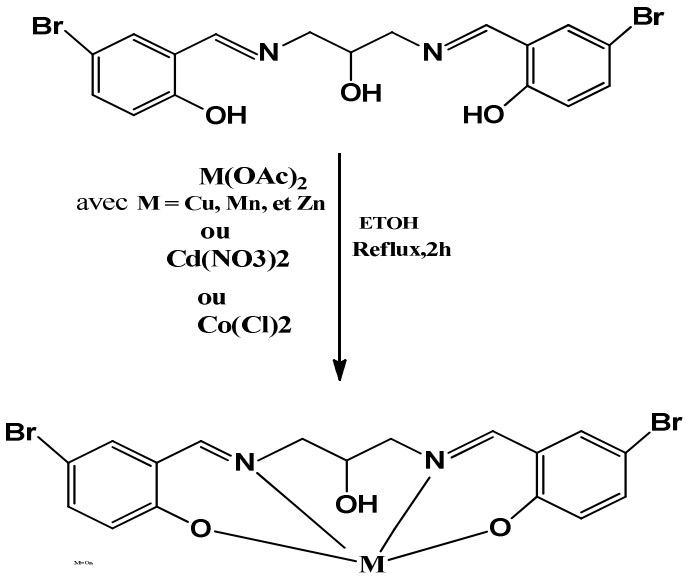
2,2'-((1*E*,1'*E*)-((2-hydroxypropane-1,3-diyl)bis(azanylylidene))bis(methanylylidene))bis(4-bromophenol)

Scheme(1) : Synthesis of the Schiff base ligand

1.2.General procedure for preparation of coordination complexes:

the preparation of the complexes was carried out according to the method published in the literature (11) (0.3g ,0.5834 mmol) of ligand L in 10ml of absolute ethanol was added dropwise under stirring to the solution of (0.185g 0.773 mmol) of cobalt chlorides hexahydrate , (0.128g, 0. 583 mmol) of hydrated metal salt C4H6 ZnO4.2(H2O) or (0.116g, 0. 581 mmol) hydrated copper acetate or 0.14g (0.227 mmoles) manganese (II) acetate tetrahydrate. the reaction was carried out for 3h and a colored precipitate was formed. these complexes were filtered, washed with ethanol, petroleum ether and dried in air, yields: 75% ,80% ,60% ,55% . the metal complexes are shown in scheme (2).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)



Scheme 2: Synthesis of transition metal complexes

2.Results and discussions:

2.1.Spectroscopic characterization :

the ligand and their complexes employed in this work have been fully characterized by UV/Visible , IR spectroscopic . these data summarized in table (1) and (2).

2.2.Electrochemical Study :

for the ligand and during the forward scan, we observe two anodic waves located at Epa1=+0.74 V/ECS and Epa2=+1.29 V/ECS which are due to the oxidation of the Schiff base. On the return scan, we noticed a reduction peak at Epc2= -0.24 V/ECS. This peak is probably due to the reduction of the azomethine moiety .

2.2.1 Electrochemical behavior of the Cobalt complex

The anodic scan leads to the appearance of two peaks in the vicinity of Epa1=-0.76 and Epc2= +1.27 V attributed to the oxidation of Co(II) to Co(III) and to the oxidation of the OH group respectively.(figure (1))

In the cathodic scan two peaks are observed at Epc1= -0.55 V and Epc2=0.96 V attributed to the reduction of Co(III) cobalt to Co(II) and the ligand in the complex respectively.

2.2.2. Electronic behavior of the Mn(II) L complex

During the anodic scan, we observe two oxidation peaks Epa1= -0.65 V and Epa2=0.80 V, the first one is attributed to the oxidation of Mn(II) to Mn(III) while the second one is due to the oxidation of the ligand in the complex (the oxidation of the imine group) In the return scan, a cathodic peak spotted at Epc2=-0.48 V characteristic of the reduction of Mn(III) to Mn(II). .(figure (2))

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

2.2.3.Electronic behavior of the Zn(II) L complex

The voltamogram shows two anodic peaks at Epa1= -0.81 V/ECS and Epa2=0.85 V/ECS corresponding to the oxidation of the amine and the OH group respectively. At the cathodic scan we observe a single peak at Epc2= -0.28V/ECS. This last electrochemical signal may be due to the reduction of the C=N imine function. .(figure (3))

2.2.4. Electronic behavior of the Cu(II) L complex

The cyclic voltameter curve presented below allows us to observe, during the outward sweep, the three oxidation waves of Epa1 = -0.84, Epa2 =+ 0.67, Epa3 = +1.18 V are respectively attributed to Cu (I) oxidized to Cu (II), the second one describes the oxidation of Cu (II) to Cu (III) and the third one is due to the oxidation of the Schiff bases. Concerning the flyback, we also noticed that the three reduction waves of Epc3 = +1.05, Epc2 = -0.25 and E pc1 = -1.31 V correspond to the reduction of Schiff base, Cu (III) to Cu (II) and Cu (II) to Cu (I) respectively .(figure (4)).

3.Antioxidant Activity

The analysis of the IC50 values observed for our series of compounds clearly shows that :
-our products have, therefore, a more or less weak anti-radical power towards DPPH compared to BHT,
The Manganese complex revealed a better antioxidant activity with an IC50 of 344 µg/ml but which remains low compared to BHT (37µg/ml).

Solvants	**DMF**				**DMSO**
Compounds	Ligand H_2L	L.Mn	L.CoCl	L.Zn	L.Cu
λmax1	327	371	377	375	376
λmax2			299 ,48		298 ,51
Transition 1	$\eta \rightarrow \pi^*$	η→π* (C=N)	TCLM	η→π* (C=N	TCLM
Transition 2			π→π*(C=C) cycle aromatique		π→π*(C=C) cycle aromatique

Table (1): Values of the maximum wavelengths and their corresponding transitions

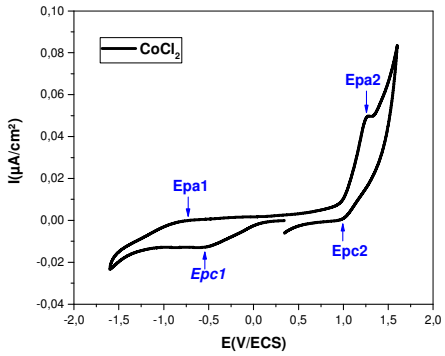
Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Table (2) : main IR bands of the ligand and its complexes.

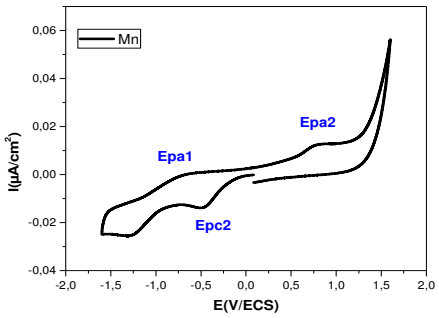
Compound	Function	Absorption Band (cm^{-1})	Intensity
Ligand : **L**	$\nu_{C=N}$	1632	Average
	ν_{C-OH}	3423	Strong
	ν_{C-Br}	682	Strong
	$\nu_{C=C\ aromatic}$	1476	Low
Mn(II) L	$\nu_{C=N}$	1625	Average
	ν_{C-OH}	3403	Strong
	$\nu_{C=C\ aromatic}$	1462	Strong
	(ν_{N-Mn}, ν_{O-Mn})	818-649	Low
Co(II) L	$\nu_{C=N}$	1618	Average
	ν_{C-OH}	3396	Strong
	$\nu_{C=C\ aromatic}$	1465	Strong
	(ν_{N-Co}, ν_{O-Co})	818-669	Low
Cu (II) L	$\nu_{C=N}$	1613	Average
	ν_{C-OH}	3324	Strong
	$\nu_{C=C\ aromatic}$	1453	Strong
	(ν_{N-Cu}, ν_{O-Cu})	824-629	Low
Zn (II) L	$\nu_{C=N}$	1625	Average
	ν_{C-OH}	3369	Strong
	$\nu_{C=C\ aromatic}$	1462	Strong
	(ν_{N-Zn}, ν_{O-Zn})	825-669	Low

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

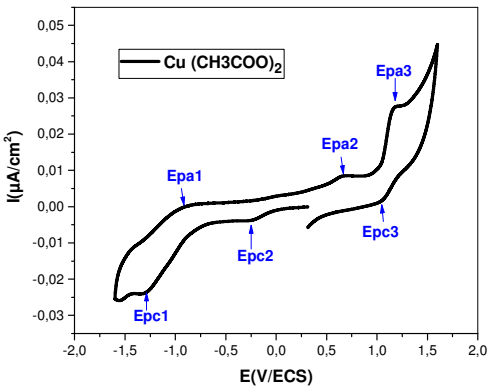
Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760



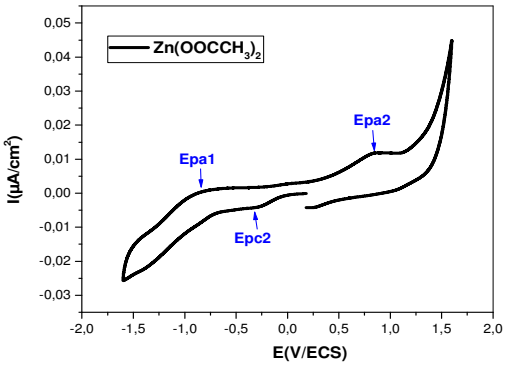
Figure(1) : Voltamogram of the Co(II) L



Figure(2) : Voltamogram of the Mn(II) L



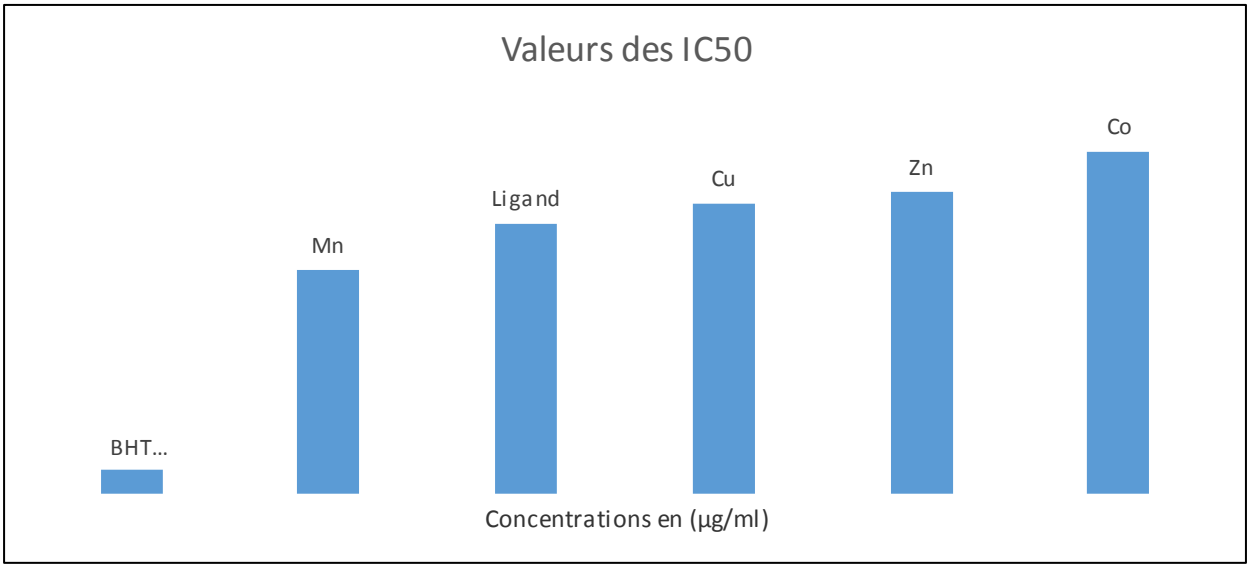
Figure(4) :Voltamogram of complexe Cu(II) L



Figure(3) :Voltamogram of the Zn(II) L

The analysis of the IC50 values observed for our series of compounds clearly shows that :
-our products have, therefore, a more or less weak anti-radical power towards DPPH compared to BHT,
- The Manganese complex revealed a better antioxidant activity with an IC50 of 344 µg/ml but which remains low compared to BHT (37µg/ml).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)



Produits	BHT	L.Mn	H2L	L.Cu	L.Zn	L.Co
IC50 (µg/ml)	37	344	415	446	463	525

Figure (5) Values of inhibitory concentrations at 50%.

Conclusion

In this work, our goal was to synthesize a new Schiff base ligand and its complexation with four transition metals.

Indeed, the ligand and its complexes have been the subject of a particular study, as well as for the determination of their structures we have used UV-Visible and IR spectroscopic methods.

The comparison of the voltamograms resulting from the electrochemical study of the complexes with that of the ligand revealed the presence of metal ions in the synthesized complexes.

The results of the antioxidant activity tests, towards DPPH, are encouraging, so we can say that these products are biologically active. These results reveal for these compounds a better antioxidant character for the Manganese complex with an IC 50 of 344 µg/ml.

References:

[1] A.K. Ghosh. M. Mitra, A. Fathima, H. Yadav, A.R. Choudhury, B.U. Nair, R. Ghosh, Antibacterial and catecholase activities of Co (III) and Ni (II) Schiff base complexes, Polyhedron 107 (2016) 1-8

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

[2] Li et al, 2014.

[3] Li et Yang, 2009

[4] S. Somasundaram, A. Ram, L. Sankaranarayanan, isoniazid and rifampicin as therapeutic regimen in the current era: a review, Journal of Tuberculosis Research, 2 (2014) 40-51

[5] M. Tümer, H. Köksal, M.K. Şener, S. Serin, Transition Met. Chem. 24 (1999) 414-420, https://doi.org/10.1023/A:1006973823926

[6] S. Saha, A. Das, K. Acharjee, B. Sinha, J. Serb. Chem. Soc. 81 (2016) 1151 1159, http://dx.doi.org/10.2298/JSC160425065S

[7] E.G. Samsel, K. Srinivasan, J. Kochi, J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 7606-7617, https://doi.org/10.1021/ja00311a064.

[8] M. Shamsipur, A.R. Ghiasvand, H. Sharghi, H. Naeimi, Anal. Chim. Acta. 408 (2000) 271-277, https://doi.org/10.1016/S0003-2670 (99)00873-9.

[9] R.K. O'Reilly, V.C. Gibson, V.J.P. White, D.J. Williams, J. Am. Chem. Soc. 125 (2003) 8450-8451, https://doi.org/10.1021/ja035458q.

[10] A.R. Khorrami, H. Naeimi, A.R. Fakhari, Talanta. 64 (2004) 13-17, https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.10.057

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

First principles study of structural and elastic properties of K_{1-x} Na_xTaO_3

M. Souadkia
Physics Laboratory at Guelma, Faculty of Mathematics, computing and materials sciences,University 8 Mai 1945 Guelma, e-mail: souadkia.mourad@univ-guelma.dz, somourad@gmail.com

F. Souahlia
Physics Laboratory at Guelma, Faculty of Mathematics, computing and materials sciences,University 8 Mai 1945 Guelma, e-mail: fadilasouahlia@gmail.com

Abstract:
We report the first principles calculation results on the structural and elastic properties of $K_{1-x}Na_xTaO_3$ alloys. The density functional perturbation theory (DFPT) and the virtual crystal approximation (VCA) are employed. The variation of the structural parameters, the elastic constants and the elastic modulus are studied as a function of the concentration (x). The calculated elastic constants obey to the cubic stability conditions. By analyzing the ratio between the bulk and shear modulus, we conclude that K_{1-x} Na_xTaO_3 alloys are brittle in nature.

Key words: Elastic properties, $K_{1-x}Na_xTaO_3$ alloys, density functional perturbation theory (DFPT).

Introduction:

The ABO_3 perovskite-type compounds $KTaO_3$ and $NaTaO_3$ have attracted considerable attention in recent years owing to their important technological applications. $NaTaO_3$ has paraelectric phase cubic symmetry when the temperature rises to 893 k [1]. The cubic crystalline structure of $NaTaO_3$ with space group Pm-3m shows the highest photocatalytic activity [2].

Pure $KTaO_3$ is cubic structure and its space group Pm-3m at all temperature [3], it is used in many applications because of dielectric properties and the incipient ferroelectric properties [4,5]. For having utility in different industrial, this material can be used in electric capacitors, fuel cells, luminescence capacitor and microwave tunable device [6-9].

The aim of this work is to present first principles calculations of the structural and elastic properties of K_{1-x} Na_xTaO_3 as a function of the composition (x). We study the variation of the lattice parameter, bulk modulus, elastic constants (c_{11}, c_{12}, and c_{44}) and the elastic modulus (Young's modulus Y, shear modulus G, bulk modulus B, Poisson ratio ν, the ratio B/G) with the composition (x). The present calculations are based on the pseudopotential method under the virtual crystal approximation (VCA) using the density functional theory DFT and the linear response technique (DFPT).

The paper is organized as follows: the computational method is described in section 2. In section 3, the results are presented and compared with available experimental and theoretical data. A conclusion is given in section 4.

Computational method:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

In our calculation we have used the self consistent pseudopotential and plane wave method (PP-PW) of density functional theory (DFT) [10] as implemented in the Abinit code [11]. The exchange correlation functional that we have chosen is the generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerh (PBE) [12]. The optimized norm-conserving Vanderbilt pseudopotential are used [13], these pseudopotentials files available in the Abinit web and Pseudo-Dojo database [11,14]. The elastic constants are calculated using the density functional perturbation theory (DFPT) [15]. The Brillouin zone integration were performed by summation over special set of K-points using the standard technique of Monkhorst and Pack [16], on 6x6x6 MP mesh is used. The plane wave cut-off is set to be 70 Hartree to get a total energy accuracy better than 10^{-5} Hartree.

The alloys pseudopotentials are constructed within a first principles virtual crystal approximation VCA scheme:

$$V_{VCA}^{ps} = xV_{Na}^{Ps} + (1-x)V_{K}^{ps}$$

Where V_{Na}^{ps} and V_{K}^{ps} are the pseudopotentials of Na and K atoms, respectively.

Results and discussions:

The total energy of K_{1-x} Na_x TaO_3 alloys has been calculated for different volumes of the lattice parameter and fitted by Murnghan equation of state [17], in order to obtained the equilibrium lattice constant a_0, bulk modulus B_0 and the pressure derivative of the bulk modulus B'_0. The calculated values of the lattice constants decrease with increasing Na fraction, (x). The equilibrium lattice constants are fitted using the following equation:

$$a(Ta_{1-x}Na_xTaO_3) = x.a(NaTaO_3) + (1-x).a(KTaO_3) - bx(1-x)$$

where $a(NaTaO_3)$ and $a(KTaO_3)$ are the equilibrium lattice constants of the $NaTaO_3$ and $KTaO_3$ compounds, and $a(K_{1-x}Na_xTaO_3)$ is the lattice constant of $K_{1-x}Na_xTaO_3$ alloys. Here, b is the bowing parameter of $K_{1-x}Na_xTaO_3$. A negative bowing parameter about (-0.0187 Å) was obtained four our alloys. In figure 1, we present the obtained lattice parameter as a function of the Na composition (x), and it is clear that, there is a deviation from Vegard's law.

Fig2. shows the calculated bulk modulus at different concentration of Na tom. A significant deviation from linear concentration dependence (LCD) with downward bowing equal to (2.5351 GPa). The bulk modulus increase with increasing composition (x), we conclude that the alloys become generally more compressible. We have fitted the bulk modulus with a quadratic relation:

$$B_0(K_{1-x}Na_xTaO_3) = x\,B_0(NaTaO_3) + (1-x)\,B_0(KTaO_3) - bx(1-x)$$

The obtained values of structural parameters are displayed in Table 1 for $K_{1-x}Na_xTaO_3$ alloys with various composition of x (0, 0.25, 0.50, 0.75 and 1). We see that, there are a good agreement between our results of equilibrium lattice and theoretical data by other computations and experimental values.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

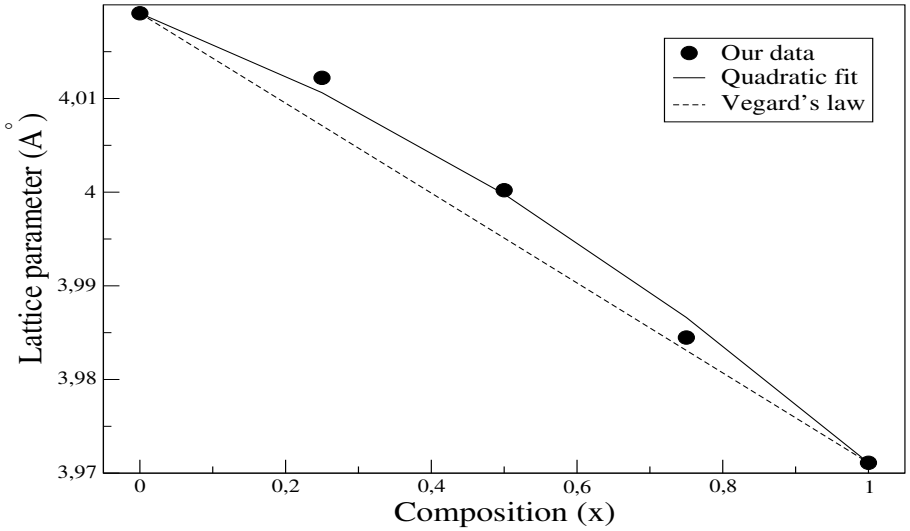


Fig1. Composition dependence of the calculated lattice constant using the VCA. Solid line is the quadratic fit to our data and the dashed line represent Vegard's law.

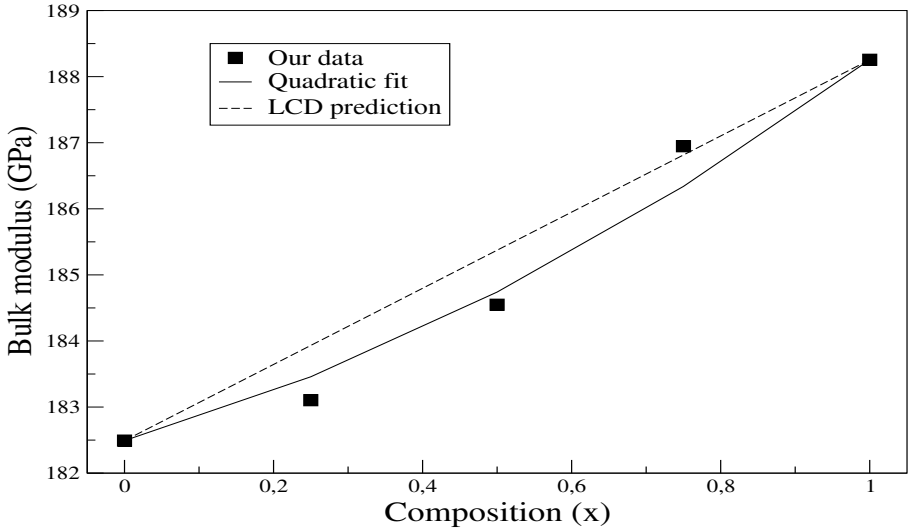


Fig2. Composition dependence of the calculated bulk modulus using the VCA. Dashed line is the LCD prediction.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

		X=0	X=0.25	X=0.50	X=0.75	X=1
a_0	Present	4.0191	4.0122	4.0002	3.9844	3.9711
	Expt.	3.9885				3.9313
	Others	4.0316[5] 4.031[6] 4.031[19]	4.0221[5]	4.0104[5]	3.9988[5]	3.9858[5] 3.983[6] 3.983[20]
B_0	Present	182.4923	183.1040	184.5482	186.9468	188.2545
	Expt.	218[21]				
	Others	196.51[5] 183.51[6]	188.21[5]	189.60[5]	192.02[5]	191.77[5] 189.782[6]
B'_0	Present	4.3492	4.3372	4.3163	4.3362	4.2694
	Others.	4.364[6]				4.496[6]

Table 1. Calculated lattice parameter a_0 (Å), Bulk modulus B_0 (GPa) and its pressure derivative B'_0.

		X=0	X=0.25	X=0.5	X=0.75	X=1
c_{11}	Present	411.1608	411.1867	420.1540	425.7926	437.4844
	Expt.	431[22]				
	Others	422.113[6] 415[19]				446.805[6] 419[20]
c_{12}	Present	75.6696	73.3436	7.1840	71.8709	72.5818
	Expt.	103[22]				
	Others	64.209[6] 75[19]				61.2706[6] 107[20]
c_{44}	Present	99.8433	96.9122	92.4537	86.3056	80.9081
	Expt.	109[22]				
	Others	169.27[6] 98[19]				185.084[6] 70[20]

Table 2. Calculated elastic constants c_{11}, c_{12} and c_{44} (GPa) of $K_{1-x}Na_xTaO_3$ alloys.

The calculated elastic constants (c_{11}, c_{12} and c_{44}) are listed in table 2 together with the other theoretical and experimental data, which are available only for $KTaO_3$ and $NaTaO_3$. To our best knowledge the experimental and theoretical data for $K_{1-x}Na_xTaO_3$ alloys are unavailable. For x=0 to 1, our results for the elastic constants satisfy the mechanical stability criteria in cubic crystal [23]: $(c_{11}-c_{12})>0$; $c_{44}>0$; $(c_{11}+2c_{12})>0$.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Fig3. shows the calculated elastic constants at different concentration of Na atom. As can seen from this figure, the calculated elastic constants show a non-linear dependence with composition (x). The c_{12} and c_{44} decreases with increasing composition (x), while c_{11} increase. Results of the elastic constants are well fitted with a quadratic relation:

$$c_{ij}(K_{1-x}Na_xTaO_3) = x\, c_{ij}(NaTaO_3) + (1-x)\, c_{ij}(KTaO_3) - bx(1-x)$$

The obtained values for b_{ij} are: b_{11}=24.3134 GPa, b_{12} =7.9421 GPa and b_{44}= -7.3936 GPa.

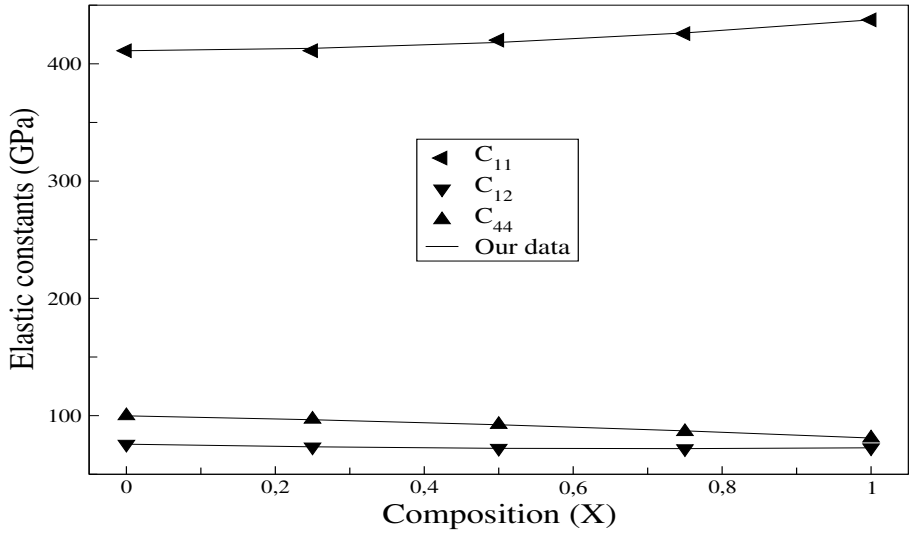


Fig. 3 Composition dependence of the elastic constants.

Large single-crystal are currently unavailable and consequently, measurements of the individual elastic constants are impossible. Instead, the bulk modulus B and shear modulus G are determined for polycrystal.

For cubic crystal and from the results of the elastic constants, the bulk modulus B, the shear modulus G and the Poisson ratio ν were determined using the Voigt-Reuss-Hill averaging scheme [24-26], the bulk modulus is given by:

$$B = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3}$$

The shear modulus is given by:

$$G = \frac{G_R + G_V}{2}$$

where G_R is Reuss's shear modulus:

$$G_R = \frac{5(c_{11} - c_{12})c_{44}}{4c_{44} + 3(c_{11} - c_{12})}$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

G_V is Voigt's shear modulus:

$$G_V = \frac{(c_{11} - c_{12} + 3c_{44})}{5}$$

The Young's modulus Y and Poisson ration ν can be calculated using the shear modulus and the bulk modulus:

$$Y = \frac{9GB}{3B + G}, and\ \upsilon = \frac{3B - 2G}{2(3B + G)}$$

		Y	G	B	ν	A	B/G
X=0	Present	303.0297	123.1187	187.5001	0.2306	0.5956	1.5229
	Expt.	325.96[22]	131[22]		0.24[22]	0.66[22]	
	Others	395.152[6]	173.1428[6] 122[19]	188[19]	0.14[6] 0.23[19]	0.945[6] 0.38[19]	
X=0.25		298.8573	121.2751	185.9580	0.2321	0.5737	1.5333
X=0.50		295.7137	119.4238	188.1470	0.2380	0.5313	1.5754
X=0.75		288.1995	115.5583	189.8448	0.24698	0.48771	1.6428
X=1	Present	283.5158	112.8016	194.2160	0.2567	0.4434	1.7217
	Expt.						
	Others	424.2622[6]	188.1573[6] 97[20]	211[19]	0.12[6] 0.30[20]	0.9601[6] 0.83[20]	

Table 3. Calculated elastic modulus Young's modulus Y (GPa), shear modulus G (GPa), bulk modulus B (GPa), Poisson ratio ν, Zener anistropy factor A and the ration (B/G) of K_{1-x} Na_xTaO3

The calculated elastic modulus are listed in table 3 together with the available experimental and results of the other calculations. From table 3, the shear modulus which represent the resistance to shear deformation against external forces decrease with increasing composition (x). The Young's modulus measures the stiffness of an isotropic elastic material to linear strain decrease with Na atom concentration (x), the higher value of Young's modulus indicates the less hardness of the material. On the other hand, the Poisson ratio measures the stability of a crystal against shear strain, its values increase as composition (x) increases.

The ratio of bulk modulus to shear modulus of polycrystalline phases (B/G) proposed by Pugh [27] were calculated and reported in table 3. A high value is associated with the better ductility while the low value indicates brittleness. The critical value differentiating the ductile material from the brittle material is about 1.75. From x=0 to 1, all these values are less than 1.75, we conclude that $K_{1-x}Na_xTaO_3$ alloys are brittle in nature.

Fig4. shows the calculated (B/G) at different concentration of Na atom. As can be seen from this figure, the calculated (B/G) show a non-linear increase between the limiting cases for $K_{1-x}Na_xTaO_3$ alloys.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

To quantify the elastic anisotropy, we have calculated the elastic anisotropy factor:

$$A = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}}$$

The value of A is equal to one for an isotropic crystal, while any from unity provides a measures the degree of anisotropy of electronic distribution [28]. From table 3 and for x=0 to 1, the values of A<1, this is indication that the studied alloys shear easier on the (001) rather than on the (110) planes. The obtained values for Zener anisotropy factor A and Poisson ratio ν are plotted in figure 4. The Poisson ratio increase non-linear with composition (x) while A decrease as composition (x) increase.

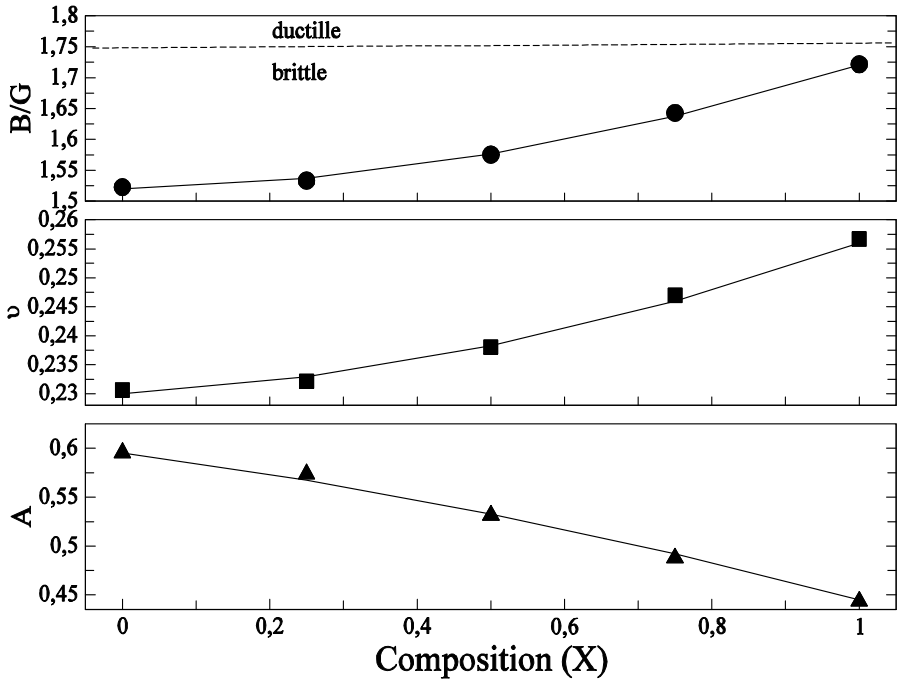


Fig4. Composition dependence of the Poisson ratio ν, Zener anistropy factor A and the ratio (B/G) of K_{1-x} Na_xTaO_3 alloys .

Conclusion:

We have performed first principles calculations in the virtual crystal approximation (VCA) of structural and elastic properties of K_{1-x} Na_x TaO_3 alloys in the perovskite type using (PP-PW) method in the generalized gradient approximation. For the two limiting cases our calculations are in a good agreement with the available theoretical and experimental data. The obtained values of the lattice parameters, bulk modulus, elastic constants and elastic modulus follow the quadratic form as a function of the concentration (x) of Na atom.

The calculated elastic constants obey to the cubic stability conditions. By analyzing the ratio between the bulk and shear modulus, we conclude that K_{1-x} Na_xTaO_3 alloys are brittle in nature. Thus it may be reasonably safe to think that the present calculations predict the elastic properties for K_{1-x} Na_xTaO_3 alloys, where the experimental data are not available.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

References:

[1] Kennedy B. J, Prodjosantoso A. K., Howard C. J. (1999), J. Phys. Condens. Matter **11**: 6319.
[2] Liu J. W., Chen G., Li Z. H., Zhang Z. H. (2007), Int. J. Hydrogen Energy **32**: 2269-2272.
[3] Rechav B., Yacoby Y., Stern E. A., Rehr J. J., Newville M. (1995), Physica B **208&209**: 325-326.
[4] Grass M., Braun J., Postnikov A., Borstel G., Unlu H., Neumann M. (1996), Surf. Sci. **352**: 760-764.
[5] Zhao Na., Yue-Hua Wang, Qing-Xi Wang, Wen-Jing Hu (2012), J. Soli. Stat. Chemi. **194**: 37-42.
[6] Bouafia H., Hiadsi S., Abidri B., Akriche A., Ghalouci L., Sahli B. (2013), Comput. Mater. Scien. **75**: 1-8.
[7] Kudo A., Kato H. (2000), Chem. Phys. Lett. **331**: 373-377.
[8] Vikhmin V., Eden S., Aulich M., Kapphan S. (2000), Solid State Commun. **113**: 455-460
[9] Tagantsev A. (2000), Appl. Phys. Lett. **76**: 1182-1184
[10] Kohen W., Sham L. J. (1965), Phys. Rev **140**: A1133-A1138.
[11] https://www.abinit.org/
[12] Perdew J. P., Burke. K., Ernzerhof M. (1996), Phys. Rev. Lett**. 77**: 3865-3868.
[13] Hamann D. R. (2013), Phys. Rev. B **88**: 85117.
[14] http://www.pseudo-dojo.org/
[15] Hamann D. R., Wu X., Rabe. K. M., Vanderbit D. (2005), Phys. Rev. B **71**: 35117-1-35117-11.
[16] Monkhorst H. J, Pack J. D. (1976), Phys. Rev. B **13**: 5188-5192.
[17] Cabuk S., Akkus H. Mamedov A. M. (2007), Physica B **394**: 81.
[18]Wang Y. X., Zhong. W. L., Wang C. L, Zhang P. L (2001), Solid State Commun **120**: 137
[19] https://materialsproject.org/materials/mp-3614/
[20] https://materialsproject.org/materials/mp-4170/
[21] Comes R., Shirane G. (1972), Phys. Rev. B **5:** 1886**.**
[22] Shiozaki Y., Nakamura E., Mitsui T. (2002) Landolt-Borstein, vol **36:**Oxides, Springer-Verlag, Berlin.
[23] Karki B. B., Ackland C.J., Crain J. (1997), J. Phys. Condens. Matter **9**: 8579-8589.
[24] Voight. W. (1928), Lehrbuch der Kridtallphysik, Taubner, Leipzig.
[25] Reuss A, Angew Z (1992). Math. Mech**. 9**: 55.
[26] Hill R. (1952), Proc. Phys. Soc. London, Sect. A **65:** 350.
[27] Pugh S. F. (1945), Phil. Mag. **45**: 823.
[28] Lotova D., Kioussi N., Lanco J. B., Lim S. P., Wu R. (1997), Properties of complexe inorganic solids, Plenum press, New York.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

STRUCTURAL, MECHANICAL, ELECTRONIC, AND MAGNETIC PROPERTIES OF THE QUATERNARY HEUSLER ALLOY CrCoScAl

Ouafaa SADOUKI
PhD. Student, University of Tissemsilt - Ahmed Ben Yahia El-Wanchrissi, Tissemsiltm Algeria.
e-mail: ouafaaphy@gmail.com

Friha KHELFAOUI
Lecturer, Dr, Laboratory of physico-chemical studies, University of Saida - Dr. Moulay Tahar, Saida, Algeria.
e-mail: fraiha_phys@yahoo.fr

Keltouma BOUDIA
Professor, University of Tissemsilt - Ahmed Ben Yahia El-Wanchrissi, Tissemsiltm Algeria.
e-mail: bouetoil@yahoo.fr

Kadda AMARA
Professor, Laboratory of physico-chemical studies, University of Saida - Dr. Moulay Tahar, Saida, Algeria.
e-mail: kamaraphy@gmail.com

Abstract:
In this work, the theoretical study through the calculations of the structural, electronic and magnetic properties of quaternary heusler compound CrCoScAl, using wien2k code, is reported. We adopted the generalized gradient approximation (GGA) to estimate the exchange correlation potential. The negative value of the formation energy shows that CrCoScAl compound have a high structural stability in the type III structure feromagnetic phase, so it can be experimentaly synthetised. According to our electronic calculations, CrCoScAl is a half-metallic ferromagnet (HMF) with a half-metallic gap of 0.55ev. The total magnetic moment of $2\mu_{B,}$ mainly originated from Cr and Co atoms, makes this alloy as a spintronic material.

Key words: Half-metallicity, magnetic properties, band gap.

Introduction:

The discovery of new materials and alloys from the periodic table , based on natural law, which states that combining two different materials does not result in a combination of their properties, but rather gives rise to new characteristics specific to the alloy, is extremely crucial to the advancement of technology and industry(Bouabca *et al.*, 2016).

Heusler alloys have recently sparked intense experimental and theoretical interest owing to three distinct properties: half-metallic behavior, magnetic shape memory effect, and inverse magneto-caloric effect. They were firstly discovered in 1903 by the German physicist Friedrich Heusler, who reported that the addition of sp elements (Al, In, Sn, Sb, or Bi)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

transforms a Cu-Mn alloy into a ferromagnetic material despite the alloy containing no ferromagnetic elements (Heusler *et al.*, 1903). After a deeply understanding of Heusler alloys's structure, it was found that Heusler alloys can be classified into: First, half-Heusler alloys with the general formula XYZ where X and Y are transition metal and Z is an sp-element. Using the Gaussian process regression model, Yun Zhang et al. investigate nearly 140 half-Heusler samples containing alloying elements of Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Rh, Ti, V, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, P, As, and Sb to find statistical correlations between lattice constants a_0 of half-Heusler compounds, ionic radii, and Pauling electronegativity of their alloying (Zhang & Xu, 2020). Second, full-Heusler alloys with the formula X_2 YZ, as an example a combinatorial search of 810 full Heusler alloys is conducted using first-principles (GGA), total-energy calculations, pseudopotentials, and plane waves to predict their lattice parameters and magnetic moments. According to Gilleben et al., approximately 60% of the investigated intermetallics are thermochemically stable with respect to the constituent elements (Gilleßen & Dronskowski, 2009). When one of the two X atoms in full heusler is replaced by another X' atom, a new type of heusler called quaternary heusler compounds is formed. Such compounds drew a lot of attention in spintronic application after Groot and his colleagues predicted half-metallicity in 1983, while studying the band structure of a half-Heusler alloy NiMnSb (De Groot *et al.*, 1983).

Many studies on half metallic materials have been conducted since that time. Using the FP-LAPW Method, we recently predicted the Ferromagnetic Half-Metallicity of the New Quaternary Heusler Alloy CoCrScIn (Hamada *et al.*, 2021). Based on this work, we will see if the half metallicity remains active if we replace In atom by Al atom.

Materials and methods:

In this paper, we used the full potential and linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method to perform first principles calculations (Hohenberg & Kohn, 1964, Jansen & Freeman, 1984), with the generalized gradient approximation (GGA) in the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) scheme implemented in the WIEN2k code (Blaha *et al.*, 2001). Wave functions, electron densities and potential are developed in combination of spherical harmonics around atomic sites in the Muffin-tin spheres and Fourier series in the interstitial region with a radius of cut-off $R.K_{max}$. To fully describe the studied system, the convergence of $R.K_{max}$ and Kpoints have been tested and the used R_{MT} values are listed in Table 1. The obtained value of the number of K_{points} and $R.K_{max}$, ensuring the convergence of the total energy of the system, are found to be 3000 and 8, respectively. During the self-coherence cycles, the cut-off energy, which defines the separation of the valence and cores states, was chosen to be -6 Ry, and the charge convergence was chosen to be 0.00001.

Atome	Cr	Co	Sc	Al
R_{MT}	2.3	2.4	2.28	2.16

Table 1. R_{MT} values (in a.u.) for the Cr, Co, Sc, and Al atoms.

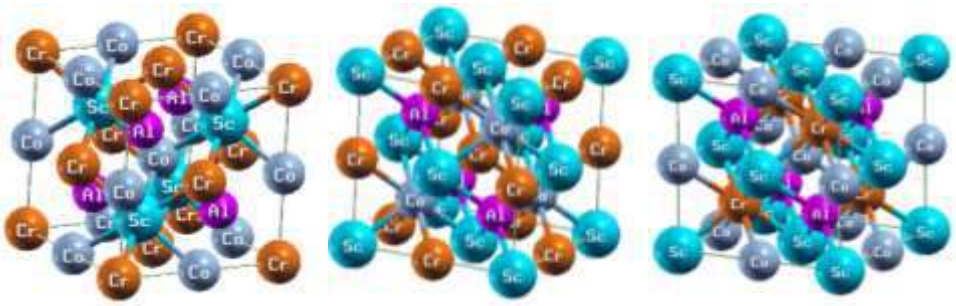
Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Results and discussions:
1/Structural properties:

The most crucial step in ab-initio calculation is the determination of the structural properties of a given system in its ground state, which will enable us later to determine other important physical properties. This structural type has three possible nonequivalent superstructures based on the different positions of the Cr, Co, Sc and Al atoms, as shown in Figure 1 and Table 2.

	4a (0,0,0)	4c $(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4})$	4b $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$	4d $(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4})$
Type I	Sc	Co	Cr	Al
Type II	Sc	Cr	Co	Al
Type III	Co	Sc	Cr	Al

Table. 2 Different types of structure for CrCoScAl compound.



Type I **Type II** **Type III**

Fig. 1 Different types of structure for CrCoScAl Compound.

The total energy as a function of volume in the structural (type I, type II, type III) and magnetic (Nonmagnetic NM, Ferromagnetic FM) configurations *E(V)* is illustrated in Figure 1. Table 3 shows the theoretical results of this work, such as the equilibrium lattice parameter a_0, the compressibility modulus B, its derivative and the formation energy of the studied compound.

The equilibrium lattice parameter a_0, compressibility modulus B, and its derivative are obtained by adjusting the Murnaghan (Murnaghan, 1944) equation of state on the *E(V)* :

$$\boldsymbol{E(V) = E_0 + \frac{9V_0B_0}{16}\left\{\left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]^3 \grave{B}_0 + \left[\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}} - 1\right]^2 \left[6 - 4\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\frac{2}{3}}\right]\right\}} \quad \text{(I)}$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

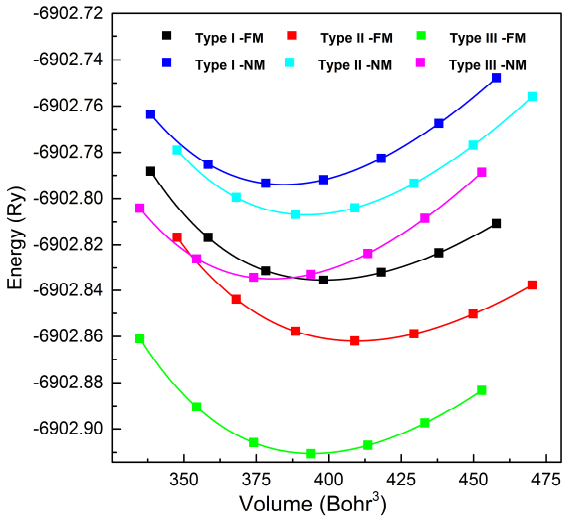


Fig. 2 Optimization of total energy as a function of volume using the GGA approximation.

From figure 2, we can clearly see that the most fundamental state is the Type III in its FM phase. The formation energy E_f determines whether or not a compound can be experimentally synthesized. E_f denotes the change in energy that occurs when a material is formed from its constituent elements in their respective states of volume. It can be calculated for the CrCoScAl compound as follows:

$$E_{for} = E^{tot}_{CrCoScAl} - \left(E^{bulk}_{Cr} + E^{bulk}_{Co} - E^{bulk}_{Sc} + E^{Bulk}_{Al}\right) \quad \text{(II)}$$

The formation energy of CrCoScAl in Table 3 is negative, indicating that this compound is stable and can be synthesized experimentally.

	A	B(GPa)	B'(GPa)	E_0	E_f
CrCoScAl	11.6403	119.1421	4.6184	-6902.9104	-0.06899

Table. 3 Lattice parameter (Bohr), bulk modulus (GPa), its derivative, total and formation energies (Ry)

II/ Elastic properties:

We studied the elastic properties of our material to confirm its stability, which provide us later with information about its rigidity, anisotropy, thermal expansion, and Debye temperature. The Thomas Charpin method, included in the WIEN2k code was recently developed for calculating the elastic constants of compounds (Khenata *et al.*, 2005). The number of elastic constants in a cubic crystal can be reduced to three independent constants: C_{11}, C_{12}, and C_{44}.

	C_{11}	C_{12}	C_{44}	B
CrCoScAl	*204.3100*	*76.7993*	*105.3072*	*119.302*

Table.4: Elastic constants C_{11}, C_{12},C_{44} and bulk modulus B for CrCoScAl compound.

It is clear from the table above that the elastic constants are positive, confirming the mechanical stability criteria of cubic structure:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$C_{11} > 0\ ,C_{44} > 0,\ C_{11} > C_{12}\ ,(C_{11} + 2C_{12}) > 0\ et\ C_{12} < B < C_{11}$$ (III)**Erreur ! Signet non défini.**

As a result, our compound is mechanically stable.

	E	*G*	*ν*	*B/G*	*A*
CrCoScAl	*208.227*	*86.302*	*0,209*	*1.3855*	*1.4895*

Table. 5 Young's modulus, Shear modulus G, Poission's coefficient υ, Anisotropy parameter A and B / G ratio for CrCoScAl compound.

We can clearly see that the coefficient A is greater than the unit, indicating that our compound is anisotropic. We can also see that the B/G ratio is greater than the critical value of 1.75, which distinguishes between ductile and brittle behaviors (brittle <1.75< ductile), allowing us to classify our compound as ductile.

III/ Electronic properties:

Band structure:

In physics of solid-state , band theory is a model of the energy values that the electrons of a solid can take. The Fermi level E_f is defined at 0 eV. For the majority spins our compound is metallic whereas, for the minority spins, is semiconductor, with the existence of an indirect band gap, where the valence band maximum (VBM) and the conduction band minimum (CBM) are located at Γ and L high symmetry points, respectively. Thus, our material can classified as half metallic ferromagnet.

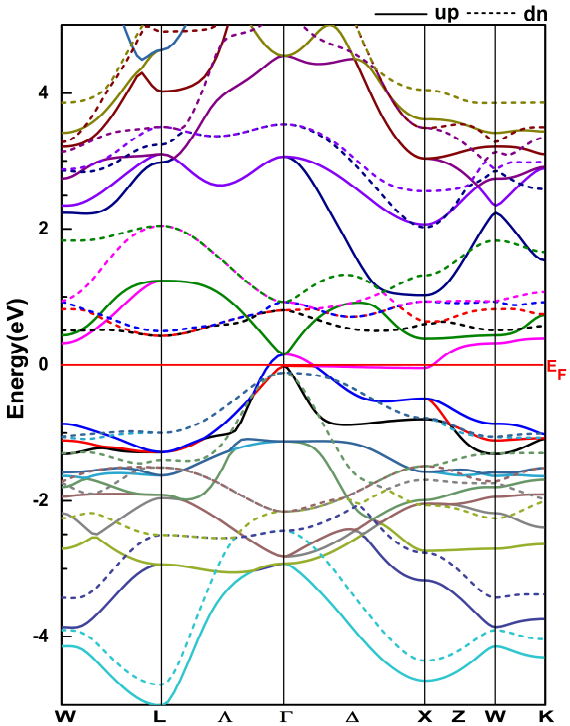


Fig. 3 Spin-up and spin-down band structure for CrCoScAl compound by GGA approximation.

Density of states

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

In order to analyze and explain the magnetic properties of our compound, we have mapped the total density of states of spins (spin-TDOS) and the partial density of states (spin-PDOS), shown in the figures 3. These figures confirm that the d states of the transition elements (Cr, Co) contribute the most to the magnetic moment, while Sc and Al atoms exhibit negligible contributions. We can notice also that the majority-spin (spin-up) has a metallic character, whereas the appearance of the gap at the Fermi level in the case of minority spins, confirming the half-metallicity behavior.

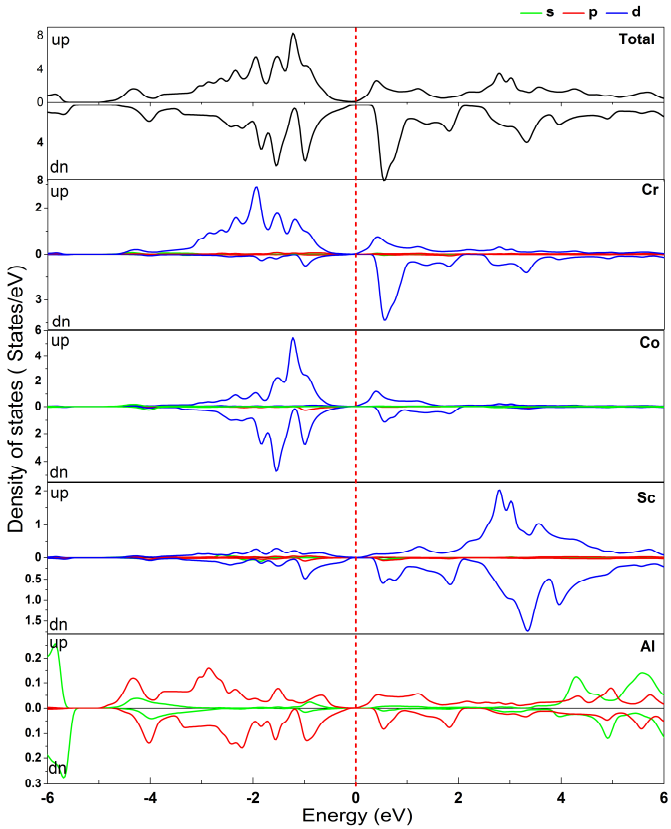


Fig. 4 Calculated total and partial densities of states for CrCoScAl by GGA approximation.

III/ Magnetic properties:

For the half-metallic ferromagnetic compound, the total magnetic moment must be an integer value, according to the Slater-Pauling rule. The integer total magnetic moment of $2\ \mu_B$ (shown in Table 6), indicates that the ferromagnetic Heusler obeys the Slater-Pauling rule (Dai *et al.*, 2009, Xu *et al.*, 2013). By applying the formula decreed by Slater-Pauling, we have:

$$\boldsymbol{M_t = Z_t - 18} \qquad \text{(IV)}$$

$$Z_t = 20 \quad so \quad M_t = 20 - 18 = 2\mu_B \qquad \text{(V)}$$

where M_t is the total magnetic moment per unit of formula and Z_t is the total number of valence electrons.,We can also observe that the Cr atom contributes more to the total magnetic moment than the Co atom, while Sc and Al present negligible contribution.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

	M_{Cr}	M_{Co}	M_{Sc}	M_{Al}	M_{int}	M_{Tot}	$P \times 100$
CrCoScAl	*1,24527*	*0,23959*	*0,02424*	*0,00105*	*0,49006*	*2,00021*	*100%*

Table. 6 Local and total magnetic moments of CrCoScAl.

Conclusion:

In summary, the first principles FP-LAPW method based on DFT in GGA was used to study the structural, electronic and magnetic properties of Heusler quaternary alloy CrCoScAl. for the three types of structure, the most energy stable one is type 3 in its FM phase. The negative energy of formation indicates the thermodynamic stability of our compound. We can classify it as an anisotropic and ductile material, based on its obtained elastic properties. The total magnetic moment M_t in the unit cell is an integer of $2\mu_B$, which follows the Slater-Pauling rule $M_t = (Z_{tot}-18)$. The electronic properties calculations revealed that CrCoScAl compound exhibits a half mettalic behavior with a band gap of 0.55eV. This energy gap was created by d-hybridizations of the transition metal atoms Cr, Co.

References

Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka, D. & Luitz, J. (2001). *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties* **60**.
Bouabca, A., Rozale, H., Amar, A., Wang, X., Sayade, A. & Lakdja, A. (2016). *Chinese Journal of Physics* **54**, 489-494.
Dai, X., Liu, G., Fecher, G. H., Felser, C., Li, Y. & Liu, H. (2009). *Journal of Applied Physics* **105**, 07E901.
De Groot, R., Mueller, F., Van Engen, P. & Buschow, K. (1983). *Physical Review Letters* **50**, 2024.
Gilleßen, M. & Dronskowski, R. (2009). *Journal of computational chemistry* **30**, 1290-1299.
Hamada, H., Boudia, K., Khelfaoui, F., Amara, K., Nouri, T. & Sadouki, O. (2021). *Spin*, p. 2150017. World Scientific.
Heusler, F., Starck, W. & Haupt, E. (1903). *Phys. Ges* **12**, 219.
Hohenberg, P. & Kohn, W. (1964). *Phys. Rev* **136**, B864.
Jansen, H. & Freeman, A. (1984). *Physical Review B* **30**, 561.
Khenata, R., Sahnoun, M., Baltache, H., Rérat, M., Reshak, A. H., Al-Douri, Y. & Bouhafs, B. (2005). *Physics Letters A* **344**, 271-279.
Murnaghan, F. (1944). *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America* **30**, 244.
Xu, G., Liu, E., Du, Y., Li, G., Liu, G., Wang, W. & Wu, G. (2013). *EPL (Europhysics Letters)* **102**, 17007.
Zhang, Y. & Xu, X. (2020). *AIP Advances* **10**, 045121.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Effet de la Modification de Montmorillonite sur Les propriétés de Nanocomposites Poly(MMA-Co-AN)/Organo-Montmorillonite

Soufiane BOUDJEMAA
Enseignant chercheur, Docteur en science (MCA), Département des Sciences de la Matière, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi de B.B.A, Algérie,
e-mail: bsouf77@yahoo.fr

Baghdadi MOULA
Enseignant chercheur, Docteur en science (MCB), Département des Sciences de la Matière, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi de B.B.A, Algérie,
e-mail: bagmoula@gmail.com

Hamoudi MEKHALFI
Enseignant chercheur, Docteur en science (MCB), Département des Sciences de la Matière Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi de B.B.A, Algérie,
e-mail: hammek7@yahoo.fr

Abstract:
We have examined thermal and structural characteristics of organically modified montmorillonite (OMMT) and their effects upon the formation of Poly (Methyl Methacrylate-Co-Acrylonitrile)/Organomodified montmorillonite {P(MMA-Co-AN)/OMMT} nanocomposites prepared through the solution dispersion method. After the organic modification by ionic exchanging with amine salts, the organoclay become more hydrophobic and compatible then pristine clay with P(MMA-Co-AN). OMMT showed the increased of the interlayer spacing (d_{001}), as determined by XRD, from 13.93 to 21.13 Å. The results of XRD and TEM indicated that the modifi ed clays were dispersed in P(MMA-Co-AN) to form both exfoliated and intercalated P(MMA-Co-AN)/ MMT nanocomposites. The effect of organic modifiers on the properties of the synthesized nanocomposites was studied. TGA results showed that the incorporation of nanoclay increased the thermal stability of the nanocomposites P(MMA-Co-AN)/OMMT. DSC showed that incorporation of MMT causes an important increase in the melting temperatures of the polymer {P(MMA-Co-AN)}. The rheological properties of the P(MMA-Co-AN)/OMMT composites were investigated using ARES Rheometer operated in the dynamic mode with parallel plate geometry. The storage (G') and loss moduli (G") were increased with increasing the clay content. The stress-at-break was also relatively improved compared to the virgin P(MMA-Co-AN) in the same experimental conditions.

Key words: Nanocomposite, Montmorillonite, P(MMA-Co-AN)/OMMT, solution dispersion method, thermal stability, mechanical and rheological properties.

Introduction:

L'incorporation d'une nanoargile (Fig. 1) (Giannelis, 1999) dans une matrice polymérique se fait habituellement, soit à l'état fondu, soit par la polymérisation in situ, soit en solution (Fig.3). Le caractère fortement hydrophile de la montmorillonite (Fig.2) (Brindley, 1966) rend sa dispersion dans une matrice polymère non aisée, donne lieu à trois catégories des

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

nanocomposites (Alexandre, 2000) : les nanocomposites exfoliés, les nanocomposites intercalés, les nanocomposites conventionnels (Fig. 4).

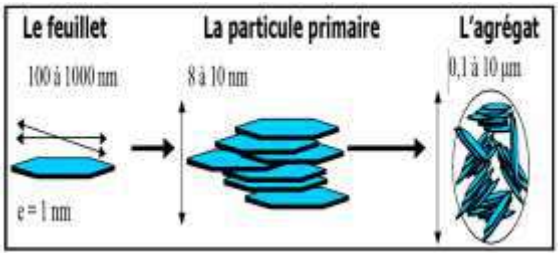


Fig1. Structure Multi échelle de la montmorillonite

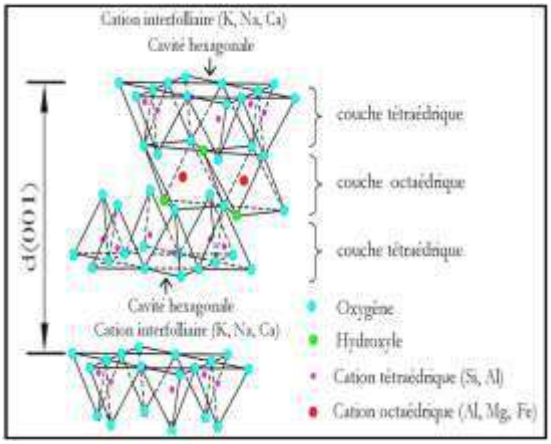


Fig2. Structure cristallographique de la montmorillonite

Les nanocomposites polymer/Argile, ont très vite suscité un grand intérêt, aussi bien scientifique qu'industriel. En effet, ces matériaux ont montré, même avec de faibles taux de charge (typiquement inférieurs à 5% en masse), des propriétés remarquables (propriétés mécaniques, propriétés thermiques, barrières, résistance au feu…) (Alexandre, 2000).

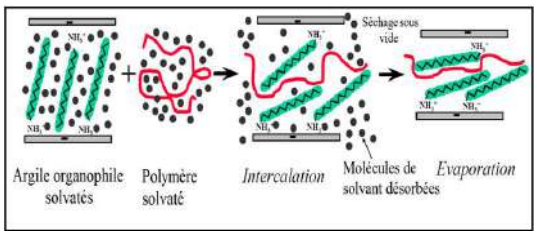


Fig3. L'intercalation du polymère en solution

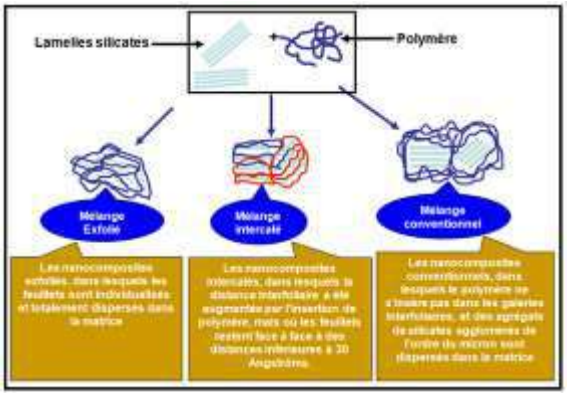


Fig4. Les morphologies des nanocomposites polymère/montmorillonite

Problematic:

Dans le cadre de ce travail, nous avons synthétisé des copolymères Poly (Méthacrylate de Méthyle -Co-Acrylonitrile) {P(MMA-Co-AN)}avec un pourcentage en acide acrylique de 10% et leurs nanocomposites correspondants par la dispersion en solution, utilisant la

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

montmorillonite de Maghnia modifiée organiquement (OMMT) par l'Hexadecyltriméthyl ammonium chloride (HTACl) comme une charge à différents pourcentages (1%, 3% et 5%). Ces nanocomposites {P(MMA-Co-AN)/OMMT} sont ensuite caractérisés par DRX, MET, ATG, DSC et DMA.

2. Parties expérimentale

2.1. Produits

La montmorillonite (MMT) de Maghnia, en Algérie, avec une capacité d'échange de cations de 95 méq / 100 g. Methyl methacrylate (Aldrich, 99%), Acrylonitrile (Aldrich, 98%) Pipéronyl butoxyde PBO (Alfa Aesar, 90%), THF (Biochem.chemopharma, 99 %). n-hexadecyltrimethylammonium chloride HTACl (Alfa Aesar, 96%).

2.2. Préparation de la Montmorillonite Sodique (MMT-Na)

170 g de montmorillonite (MMT) purifiée sont dispersés dans 5 l d'une solution de NaCl (1 N), mis sous agitation magnétique (250 tr/min) et portés à 40°C durant 30min. Le mélange est séparé par centrifugation à 3500 tr/min pendant 7 minutes. L'opération est répétée quatre fois pour atteindre la saturation et l'obtention d'une argile monoionique. L'argile est lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures, testés par l'$AgNO_3$, Elle est dispersée dans l'éthanol pur pendant 3 heures, puis récupérée par centrifugation. La montmorillonite Sodique (MMT-Na) est séchée à 80 °C, broyée, tamisée et stockée dans un dessiccateur

2.3. Modification organique de la montmorillonite Sodique (OMMT)

La montmorillonite sodique (MMT-Na), est de nature hydrophile avec les matrices polymériques. Pour cette raison, on lui fait subir une modification organique pour la rendre organophile par la méthode d'échange d'ions; la présence d'un tensio-actif qui peut être soit un sel ammonium ou phosphonium, dans le cas présent, nous avons opté pour par l'Hexadecyltriméthyl ammonium chloride (HTACl) (Fig. 5).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

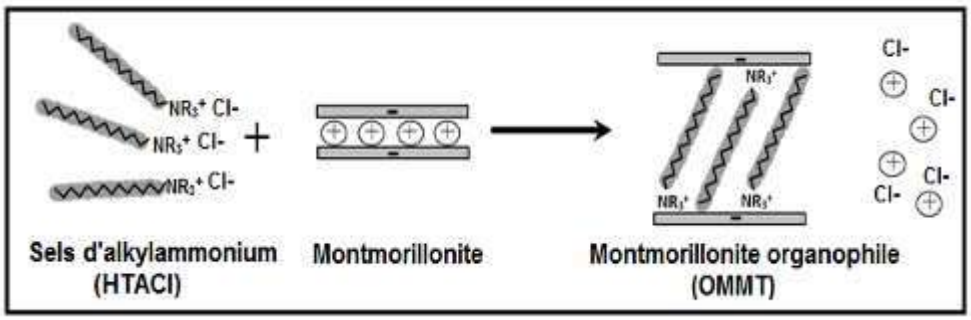


Fig 5. L'échange cationique entre HTACl et les cations intercalés entre les lamelles de l'argile.

2.4. Synthèse de nanocomposites P(MMA-Co-AN)/OMMT

Le copolymère P(MMA-Co-AN) avec composition en comonomère Acrylonitrile(AN) de 10%, a été synthétisé par voie radicalaire en masse à une température de 70°C utilisant le PBO comme agent amorceur. Quant à l'élaboration des nanocomposites, a été réalisée par la méthode de dispersion en solution utilisant le THF comme solvant ; et à différents pourcentages d'OMMT (1%, 3% et 5%) comme un renfort et le P(MMA-Co-AN) synthétisé précédemment utilise comme matrice polymérique.

3. Caractérisation

3.1. Spectroscopie FTIR

Les échantillons sont préparés sous forme de pastilles fines en mélangeant 96 % (massique) de KBr avec 4 % de l'échantillon à analyser, préalablement broyés et séchés pendant au moins vingt-quatre heures à 100 °C. Ces pastilles ont été obtenues par pression à 10 torr/cm^2 pendant deux minutes.

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre IRTF-8300 à transformée de Fourier SHIMADZU, dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1}.

3.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Nous avons utilisé pour toutes les caractérisations par DRX un diffractomètre de type Philips PW-1710, alimenté par un courant de 40 kV sous une intensité de 40 mA. Travaillant avec la raie monochromatique Kα du cuivre à une longueur d'onde de λ = 1,54Å. Les paramètres choisis sont une faible vitesse de rotation avec un pas de 0.05°. Le domaine observé de l'angle 2 Thêta est compris entre 2 et 30°.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

3.3. Thermogravimétrique ATG

L'appareil que nous avons utilisé est un Shimadzu TGA-51H. Les échantillons ont été soumis à une montée en température allant de la température ambiante jusqu'à 800 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min et sous un flux d'azote.

3.4. DSC (Differential Scanning Calorimetry)

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) a été effectuée sur un appareil de type Shimadzu DSC-60. Les balayages ont été effectués de une plage de température allant de 25 °C (température ambiante) jusqu'à 500 °C, avec une vitesse 10 °C/min. Les capsules sont soumises à un flux d'azote.

3.5. Tests mécaniques de traction

Les propriétés mécaniques en traction ont été déterminées par une machine d'essais mécaniques de traction, ZWICK ROEL Z050. La vitesse de déplacement de la traverse mobile (vitesse de l'étirement des échantillons) est de 2 mm/min. Les essais ont été effectués à des conditions normales de température et d'humidité. Une éprouvette de géométrie parfaitement définie (Longueur L= 150 mm, largeur l=20 mm, et l'épaisseur e=4 mm) est encastrée à ses deux extrémités dans des mors ou des mâchoires.

3.6. Tests Rhéologiques(DMA)

Les mesures ont été effectuées sur un rhéomètre muni d'un four ARES-LS (Rheometrics Scientific, USA) en mode dynamique et la géométrie de plaque parallèle 35mm avec des paramètres d'écartd'environ2mm sous azote gazeux. La température de mesure était maintenue à200°C en fonction de la fréquence angulaire ω (rad/s). Les modules G'' et G' ont été mesurés dans le domaine linéaire, pour des fréquences allant de 0,1à 100rad/s.

4. Résultats et discussions:

4.1. Caractérisations de MMT-Na et OMMT

4.1.1. Spectroscopie IR

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Les bandes de vibration des liaisons caractéristiques de la montmorillonite sodique, non modifiée, sont présentées sur le spectre infrarouge de la figure.4. Le spectre IRTF de la (MMT-Na) peut être décomposé comme suit (Tyagi, 2006) :

- 3636 cm^{-1} : Vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique,
- 3395 cm^{-1} : Molécules d'eau adsorbées dans les galeries de la montmorillonite,
- 1639 cm^{-1} : Vibrations de déformation des groupements OH de l'eau physisorbée,
- 1040 cm^{-1} : Vibrations d'élongation de valence de la liaison Si-O,
- 760 cm^{-1} : Vibrations de déformation des groupements Al-OH de la couche octaédrique,
- 524 cm^{-1} et 472 cm^{-1} : Vibrations de déformation des liaisons Al–O et Si–O respectivement

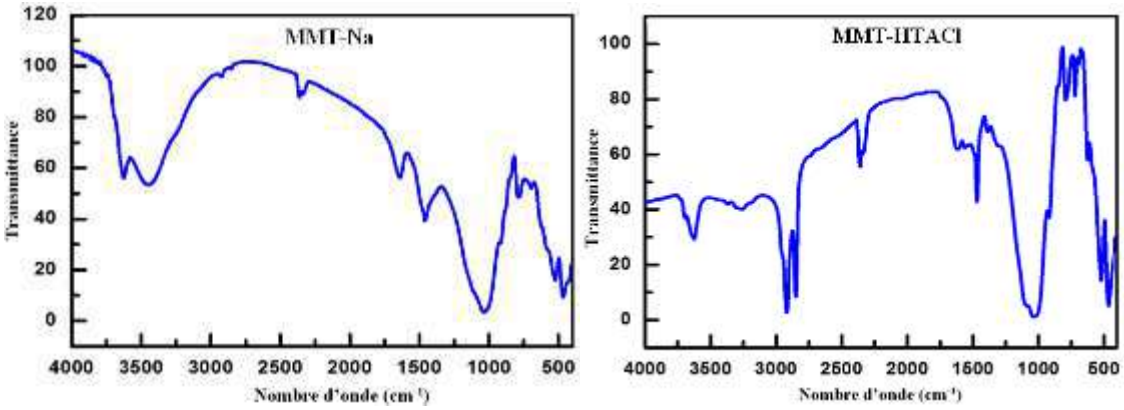


Fig6. Spectre IR de MMT-Na et MMT-HTACl.

L'examen de spectre de l'argile organophile fait apparaître de nouveaux pics d'absorption, situés à 2924 cm^{-1} et 2842 cm^{-1} qui sont attribués aux vibrations de valence des groupements $–CH_2–$ (figure.6). La bande située à 1475 cm^{-1} est relative à la vibration de déformation du même groupement, ce qui indique que ce groupement organique est présent avec la montmorillonite. Le pic à 3395 cm^{-1} a disparu dans la montmorillonite organophile. On peut conclure que le caractère hydrophobe de l'alkyl ammonium chloride (HTACl) a permis d'expulser l'eau adsorbée présente entre les galeries mais sans influer sur l'eau de constitution du réseau cristallin de la montmorillonite (Tyagi, 2006).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

4.1.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Le spectre DRX de la figure.7.a indique la distance interfoliaire (d_{001}) est de l'ordre de 13.81A° (2θ = 6.39°) dans le cas de la montmorillonite sodique (MMT-Na). Sur la même figure la montmorillonite sodée et organophile montrent un décalage de l'angle 2θ, qui passe de 6.39º à 4.31º, indiquant ainsi l'augmentation de la distance interfoliaire de 13,81 Å pour l'argile sodée à 20,48 Å pour l'argile organophile, confirmant l'intercalation des ions alkylammonium dans l'espace occupé initialement par les ions sodium ; il y a une quantité suffisante de l'alkylammonium dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite (Lenka, 2009).

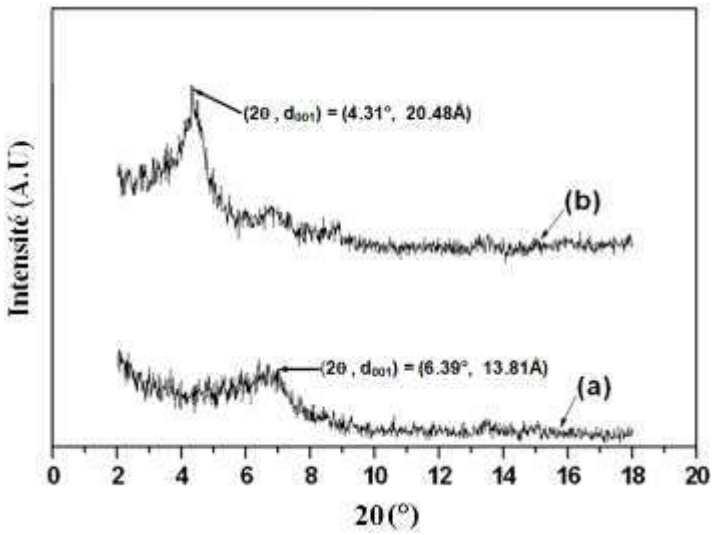


Fig7. Diffractogramme RX de **: (a)** MMT-Na, **(b)** OMMT

4.1.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La courbe d'ATG de MMT-Na (figure.8) est caractérisée par deux inflexions de perte de masse. La première perte de masse, situe entre 100 et 350°C, est due à la vaporisation de l'eau libre contenue dans cette montmorillonite, au sein des pores interparticulaires et interagrégats et des galeries interfoliaires. Une seconde perte de masse, entre 500 et 800°C, est attribuée au départ de l'eau liée chimiquement et à la recombinaison des groupements hydroxyles, situés à la surface des feuillets pour former des liaisons siloxanes en dégageant de l'eau (Bleam, 1990).

La courbe d'ATG de MMT-HTACl est caractérisée par trois inflexions ou par trois pertes de masse essentielle. La première perte de masse, inférieure à 200 °C, correspond à la vaporisation de l'eau libre (figure.8). La seconde perte de masse, entre 200 et 500 °C, est due

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

à la décomposition des ions alkylammonium (Les ions alkylammonium physisorbés sur les particules et les ions fortement liés aux feuillets). La déshydroxylation des aluminosilicates se produit entre 500 et 850 °C (le départ de l'eau de(le départ de l'eau de la structure) [7].

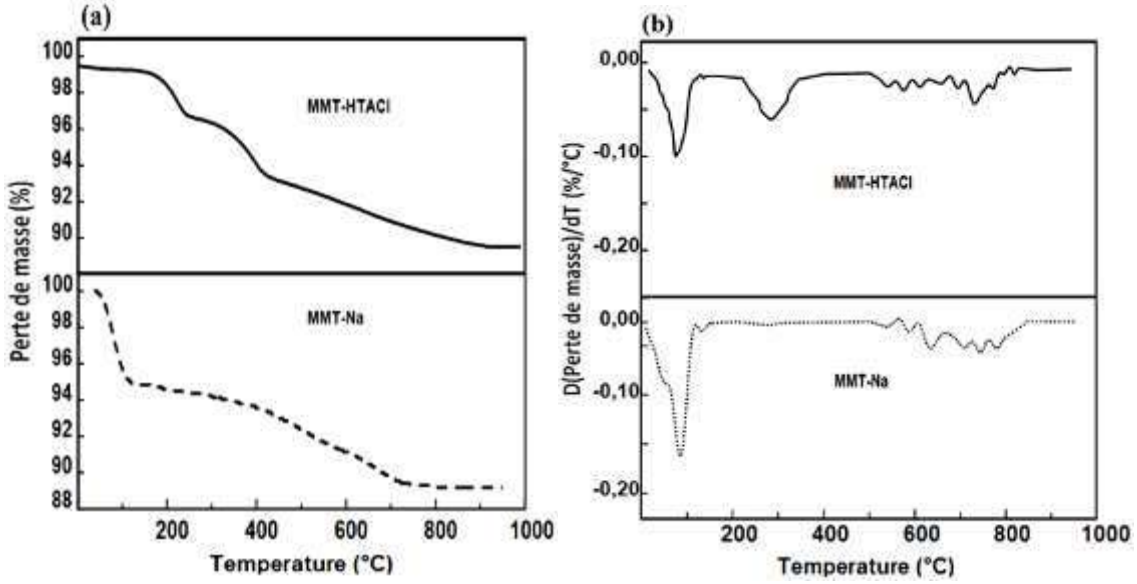


Fig8. ATG (a) et DATG (b) de MMT-Na et MMT-HTACl

4.2. Caractérisation de Nanocomposites P(MMA-Co-AN)/OMMT

4.2.1. Morphologie de Nanocomposites P(MMA-Co-AN)/OMMT

Le spectre de DRX du P(MMA-Co-AN) pur (figure.9.a), ne présente pas le pic de diffraction à des petits angles car il possède une structure amorphe. Sur la même figure, à faible concentration de montmorillonite modifiée (1%), il n'y a aucun pic (001) de diffraction observable dans la limite de détection de l'appareil (figure.9.b)), qui nous laisse prévoir une exfoliation de l'argile. L'appareil est effectivement sensible à la présence de l'argile puisque la diffusion augmente avec sa fraction. En outre, à concentrations (OMMT) plus élevées un pic réapparaît, caractéristique d'une partie d'argile intercalée, dont les spectres (figure.9.c) et (figure.9.d) montrent l'apparition d'un pic (001) très faible. L'explication que nous avançons à ce phénomène est l'obtention d'une partie exfoliée et d'une partie intercalée. En augmentant la teneur en argile, il y a donc passage d'une morphologie exfoliée vers une structure mixte intercalée/exfoliée. La raison de ce changement est qu'aux concentrations élevées, il n'y a plus suffisamment de place dans la phase polymère pour délaminer les feuillets. En effet, la

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

distance entre charges diminue lorsque la concentration de celles-ci augmente (Sinharay**,** 2003).

L'image de la figure.10.a du nanocomposite P(MMA-Co-AN)/1%MMT-HTACl montre un degré de désordre dans la morphologie de l'argile. Les lignes sombres correspondent aux monocouches de silicates, les plaquettes d'argiles sont séparées les unes des autres ce qui est en faveur d'une structure exfoliée. Les nanoplaquettes de silicate sont orientées plus ou moins parallèlement entre elles mais sont assez séparées entre elles pour ne pas interagir. L'image de MET du nanocomposite P(MMA-Co-AN)/5%MMT-HTACl (Fig.10.b) montre une morphologie partiellement exfoliée (un mélange d'intercalée/exfoliée), ce qui correspond aux résultats trouvés par DRX avec une présence de petits tactoïdes. En effet, en plus des nanoplaquettes exfoliées, nous notons la présence de quelques agrégats (Yano**,** 1993).

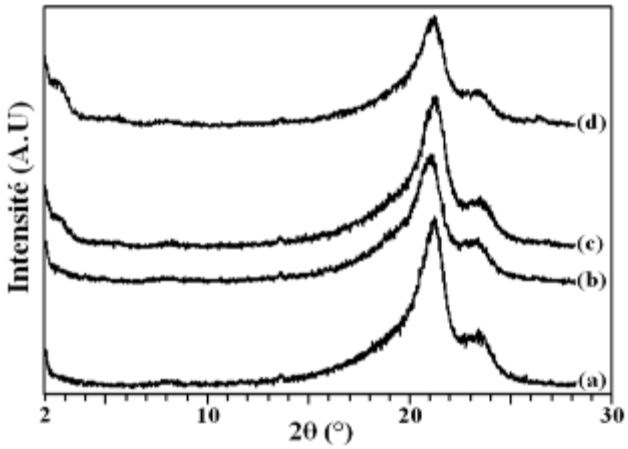


Fig9. XRD de PMMA/MMT-HTACl : (a) 0, (b) 1, (c) 3 and (d) 5 % en MMT-HTACl

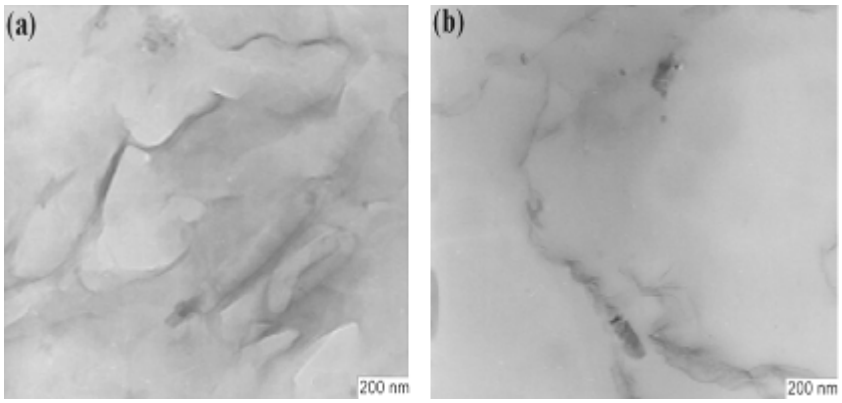


Fig10. MET de P(MMA-Co-AN) /%MMT-HTACl : (a) 1 et (b) 5%

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

4.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

D'après La figure.12.1, les quatre échantillons P(MMA-Co-AN)/%MMT-HTAC commencent à se dégrader à la même température. Cette dégradation est ensuite plus rapide pour le P(MMA-Co-AN) pure. Sur la même figure Les courbes ATG de P(MMA-Co-AN)/%MMT-HTAC montrent un changement radical de la perte de poids à haute température.

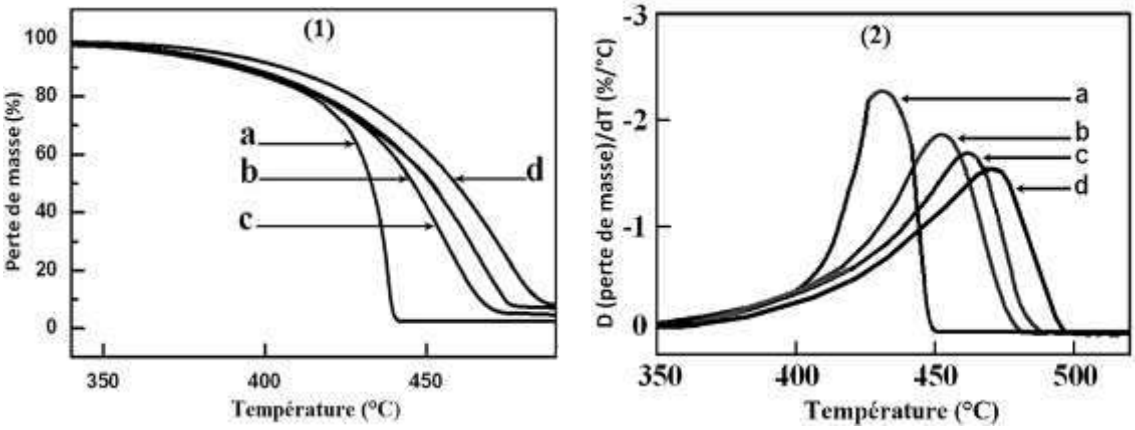


Fig11. ATG (1) et DATG (2) de P(MMA-Co-AN)/ %MMT-HTAC: (a) 0, (b) 1, (c) 3 and (d) 5 %

Les courbes DTG (Fig.11.2) montrent l'effet de l'addition de la montmorillonite modifié dans la matrice qui permet de décaler la température de dégradation, de 440°C pour P(MMA-Co-AN) pure jusqu'à 458, 470 et 481°C pour les nanocomposites P(MMA-Co-AN) /1%, 3 et 5 % MMT-HTACl respectivement. L'augmentation de la température de dégradation des nanocomposites, en raison des bonnes interactions polymère/argile dont les plaquettes d'argile ralentissent la diffusion des produits de dégradation (Lagaly**,** 1999).

la figure.13, indique une amélioration de 30 °C de la température de dégradation pour 10% de perte de masse **(T_{10})** et une amélioration de 39 °C de la température de dégradation pour 50% de perte de masse **(T_{50})** du P(MMA-Co-AN) en introduisant 5 % de OMMT (Shen, 2002).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

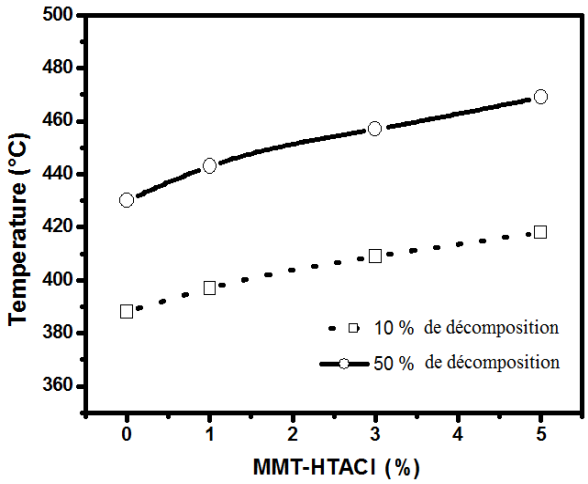


Fig13. Température de décomposition de P(MMA-Co-AN)/%MMT-HTACl

4.2.4. Analyse calorimétrique différentielle (D.S.C)

Les courbes DSC de la figure.14 montrent que la Tg, de nanocomposites P(MMA-Co-AN)/MMT-HTACl, augmente légèrement, de 97 °C pour le P(MMA-Co-AN) pure jusqu'à 103, 112 et 118°C pour les nanocomposites P(MMA-Co-AN)/1, 3% et 5% MMT-HTACl respectivement. Cette légère augmentation de la Tg peut être expliquée par la réduction de la mobilité des chaînes qui sont confinées entre les couches de silicates (Zhiqi, 1998).

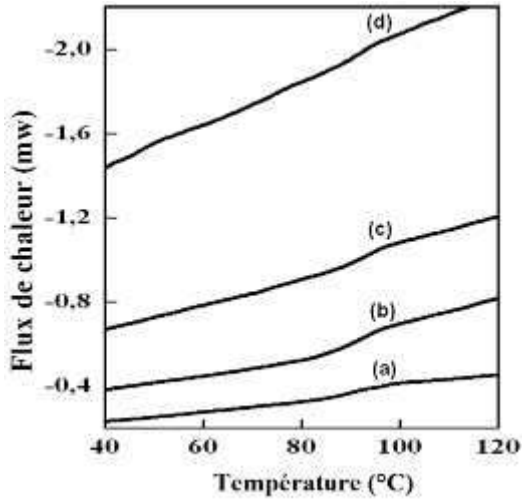


Fig14. DSC de P(MMA-Co-AN)/ %MMT-HTAC : (a) 0, (b) 1, (c) 3 et (d) 5%

4.2.5. Propriétés rhéologiques et mécaniques

Les figures 15 et 16 indiquent à moindre fraction d'argile de P(MMA-Co-AN)/MMT-HTACl induit une augmentation des modules (G' et G") viscoélastiques importante. Les deux modules G (élastique) ' et G" (perte) augmentent de façon monotone dans la gamme des fréquences couvert. Ceci reflète le fort effet des couches d'argile intercalé/exfoliée (Fig.15 et

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

16) sur la viscosité de la P(MMA-Co-AN), qui forme la phase matrice/argile dans les mélanges. G' et G'', à la même fréquence, augmentent avec le contenu de l'argile organique. L'incorporation de nanoargile amélioré également la viscosité à l'état fondu des mélanges correspondants. D'après Dong et al (Dong, 2010), les changements de G' et G'' dans la plage viscoélastique semble refléter l'effet de la dispersion de l'argile. À plus basse fréquence (à 1rad/s) les chaines de polymères sont entièrement détendu et donc des modifications dans les modules G' et G'', y compris leurs pentes sont susceptibles d'être lié à l'effet de la dispersion de l'argile.

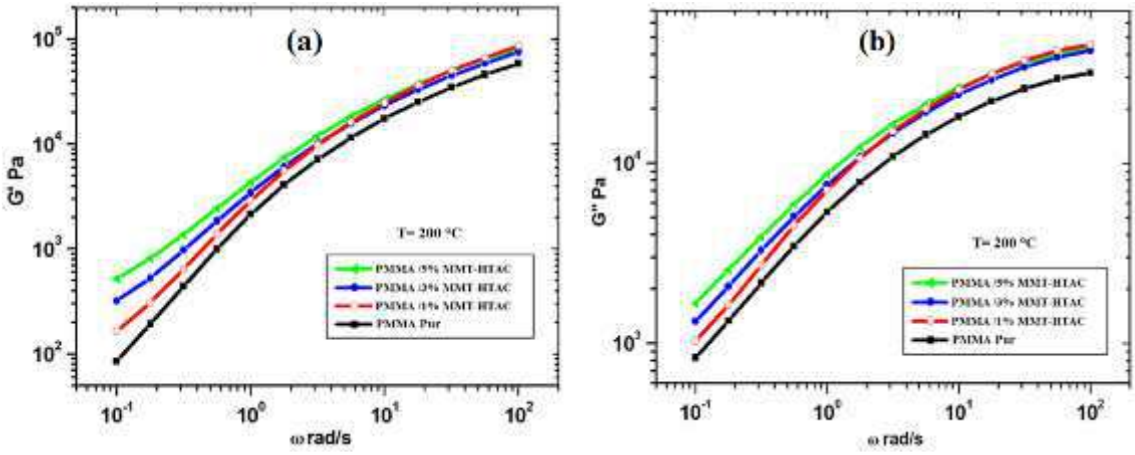


Fig15. G' (a) et G'' (b) en fonction de ω pour P(MMA-Co-AN)/%MMT-HTACl

La tanδ diminue avec la fraction d'argile incorporée principalement aux fréquences les plus basses au point de former un plateau (Fig.17). Les échantillons les plus chargés ont un comportement pseudo-solide. Ce passage progressif d'un comportement liquide viscoélastique vers un comportement de type pseudo-solide avec la concentration est particulièrement notable sur les tanδ représentées. À haute gamme de fréquence la tanδ indépendante, car le développement de l'élasticité des mélanges (Drosdov, 2008).

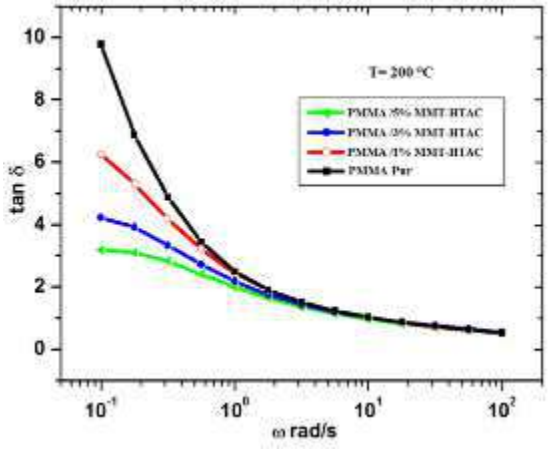


Fig16. tanδ en fonction de ω pour P(MMA-Co-AN)/%MMT-HTACl

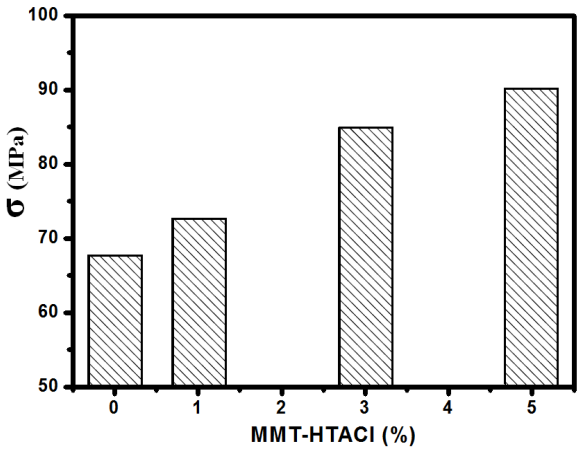


Fig17. σ en fonction de % MMT-HTACl pour P(MMA-Co-AN)/%MMT-HTACl

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

D'après La figure.18 On constate que la contrainte à la ruptur augment considérablement avec l'augmentation du taux de MMT-HTACl dans P(MMA-Co-AN)/%MMT-HTACl. L'augmentation des propriétés de traction est plus importante dans le domaine des faibles taux d'OMMT (1, 3 et 5%). Ceci nous permet de dire que les feuillets de la MMT ont été mieux exfoliés dans le cas des formulations contenant des faibles taux, et ont fourni un bon effet renforçant (Kojima, 1993).

Conclusion:

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de matériaux nanocomposites nanocomposites {P(MMA-Co-AN)/OMMT} à base de copolymères Poly (Méthacrylate de Méthyle -Co-Acrylonitrile) avec composition en comonomère Acrylonitrile (AN) de 10%, utilisant la montmorillonite de Maghnia modifiée organiquement (OMMT) comme une charge à différents pourcentages (1%, 3% et 5%). les nanocomposites sont synthétisés par la méthode de dispersion en solution. Dans l'étude de leurs caractérisations par les techniques de FTIR DRX, MET, ATG, DSC et DMA nous avons tenu compte des effets de la modification chimique de la surface hydrophilique d'argile et du taux OMMT.

Les analyses de DRX et MET de nanocomposites P(MMA-Co-AN)/%OMMT prévoit une structure partiellement exfoliée. Les nanocomposites PMMA/MMT-HTACl présentent une amélioration importante concernant les propriétés thermiques et augmentation considérable dans les propriétés mécaniques pour une très faible proportion en poids de OMMT dispersée, par rapport à la matrice initiale P(MMA-Co-AN). Le comportement rhéologique des montmorillonites P(MMA-Co-AN) a montré que l'incorporation de nanoargile modifie la viscosité à l'état fondu des mélanges correspondants et modifie leurs modules G' et G". Les résultats obtenus ont montré que toutes les formulations présentent le comportement d'un pseudo-solide dû à l'effet de nano-renfort de l'argile exfoliée. L'amélioration de ces propriétés donne de grandes perspectives en termes d'utilisation de ces matériaux en industrie.

Références:

Giannelis E. P., Krishnamoorti R., Manias E. (1999), *Polymer–silicate nanocomposites: Model systems for confined polymers and polymer brushes*, Advances in Polymer Science **138(4):** 107-147.

Brindley G. W. (1966), *Discussion and recommandations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates*, Clay and Clay Minerals **14(4):** 27-34.

Alexandre M., Dubois P. (2000*), Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials*, Materials Science and Engineering **28(2):** 1-63.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Tyagi B., Chudasama C. D., Jasra R. V. (2006), *Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy*, Spectrochimica Acta Part A,**64(5):** 273-278.

Lenka F. (2009), *Modification of the structure of Ca-Montmorillonite*, GeoScience Engineering **1(2):** 27-32.

Bleam W.F. (1990), *The nature of cation-substitution sites in phyllosilicates*, Clays and Clay Minerals **38(8):** 527-537.

Sinharay S., Okamoto M. (2003), *Polymer/layered silicate nanocomposites: a review form preparation to processing*, Progress in Polymer Science **28(10):** 1539-1641.

Yano K., Usuki A., Okada A., Kurauchi T., Kamigaito O. (1993), *Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid*, J. Polym. Sci. Part A: Pol. Chem. **31(14):** 2493-2498.

Lagaly G. (1999). *Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites,* Appl. Clay Sci. **15(1):** 1-9.

Shen Z., Simon G.P., Cheng Y.B. (2002), *Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer-clay nanocomposites*, Polymer **43(16):** 4251-4260.

Zhiqi S.S., SimonN G.P., Cheng Y.B. (1998), *The effect of processing parameters on melt intercalation of polymer-silicate nanocomposites*. Journal of Australian Ceramic Society **34(1):** 1-6.

Dong Y., Bhattacharyya D., Hunter P. (2010), *Mapping the real micro/nanostructures for the prediction of elastic moduli of polypropylene/clay nanocomposites*, Polymer, **51(7):** 824-834.

Drosdov A., Jensen E.; Christiansen J. (2008), *Viscoelasticity of polyethylene/montmorillonite nanocomposite melts*, Computational Materials Science, **43(12):** 1027-1035.

Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O. (1993), *Mechanical properties of nylon 6–clay hybrid*, J. Mater. Res., **8(11):** 1185-1194.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

COMPARATIVE STUDY BETWEEN FINITE ELEMENT MODELS AT THE ATOMIC SCALE

Abdellah Reguieg Yssaad
Student, (PhD), Structurs and Advanced Materials in Civil engineering and Public Works Laboratory, University of Djillali Liabes of Sidi Bel Abbes, e-mail: reguiegyssaaad@gmail.com

Baghded Krour
Associate professor, (Pr), Structure and Advanced Materials in Civil engineering and Public Works Laboratory, University of Djillali Liabes of Sidi Bel Abbes, e-mail: kr_bag@yahoo.fr

Abstract:
In order to study the mechanical properties of carbon structures at the atomic scale, we used two numerical methods which are based on the same principle of energy minimization but have different discretization elements, one considers the atom as the element of discretization and is called atomic finite element method, and the other is the conventional finite element method which uses special linear spring-like elements associated with a force field based on molecular mechanics.
Our work consists in studying the influence of the choice of the elements of discretization and the type of force field adapted on the precision of the results and the computation time. Mechanical properties such as Young's modulus and Poisson's ratio estimated by our various numerical models are compared with experimental results and those obtained by the simulation of molecular dynamics. The nonlinear AFEM models give good results compared to the linear FEM models. Generally, the two models are able to reproduce the elastic constants.

Key words: Atomic scale, carbon nanotubes, Finite element method, interatomic potential, mechanical properties.

Introduction:

One of the latest breakthrough sections in science and technology promising novel applications in different aspects of life is nanomaterials (Iijima, 1991).Among the various nanomaterials, carbon nanotubes have attracted most researchers in materials engineering due to their excellent physical, mechanical and electrical properties.

To characterize material properties of CNT even in nanoscale, experimental methods are always effective and reliable. However, given the high cost, the requirement of complex experimental equipment, and time-consuming measurements, theoretical methods seem to be more attractive for predicting the properties and behavior of nanomaterials. Several simulation approaches and numerical methods have been proposed for the computation of the mechanical and other properties of nanomaterials.

Several researchers have used the finite elements methods (FEM) to predict mechanical properties of CNT based materials. The researchers have also correlated the numerically (FEM) predicted mechanical properties against those of experimentally and analytically determined values (Chandra et al., 2020).

The FEM has been established as the standard analysis and simulation method for conventional structural and mechanical problems since the mid-1960s (Courant, 1943). The

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

method involves the discretization of a large domain into a finite number of subdivisions known as elements and then, the computation of the physical behaviour of interest in each element. During the early days of FEM, the physical behaviours of main interest were related to structural applications, particularly the study of displacements and stresses.

On the atomic scale, the FEM based on continuum mechanics approaches fail to incorporate the atomistic structure of the nanomaterials and relevant nonstructural effects. For that reason a new approach is incorporated to take into account the discontinuity of the displacement function and the nonlocal interaction between atoms. A specific element as nonlinear springs, torsional springs and atomic finite element is used to describe the mechanical behavior of atomic structure.

In this article we have applied three methods among the finite element methods already used at the atomic scale such that we have created optimized algorithms in the Matlab software to give a standard calculation time. These methods are Atomic finite element method (AFEM) (Liu et al., 2004), springs finite element method (SPFEM) (Meo & Rossi, 2006), and finite element method with equivalent beam (FEM / Beam) (Queen et al., n.d.), the three methods are detailed in section 2.

In order to show the ability of these methods to predict elasticity constants (Young's modulus and Poisson's ratio), a parametric study was carried out, the results are compared with some results from the literature. We also discussed the choice of the most economical method in terms of simulation time and the most efficient in the prediction of elasticity constants in section 3.

Computational methods:

Three simulation methods were used using Matlab software to provide a comparative study on the ability of these methods to reproduce elasticity constants in standard computing time. These methods are:

A. Atomic finite element method (AFEM)

The principle this method is the same as of the finite element method. In witch, the positions of the atoms are determined by the minimization of the total energy of the system as expressed by Eq. 5. However, the AFEM considers the atom as an element of discretization and the choice of this element depends on the force field used to describe the interactions between the atoms of the structure.

In the AFEM method the bond between two pairs of atoms is influenced by the other second neighboring atoms, which is not taken into account in the finite element method (Liu et al., 2004), that is to say that the non- local effect between the node and the other nodes is calculated in the AFEM.

$$\frac{\partial E_{tot}}{\partial x} = 0 \tag{1}$$

$$E_{tot}(x) = U_{tot}(x) - \sum_{i=1}^{N} \overline{F}_i \cdot x_i \tag{2}$$

Where:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

E_{tot} : is the total energy of the system
U_{tot} : interatomic potential or force field.
$\overline{F_i}$: external forces applied on atom i
x_i : position of the atom i

The values of the stiffness matrix and internal forces are precise in this method because it does not use FEM approximations such as shape functions.
For the study of the mechanical properties of CNT by this method, the Tersoff Brenner potential described in Eq. 3 was used, from which suitable discretization elements were chosen for this type of potential as shown in Fig. 1.

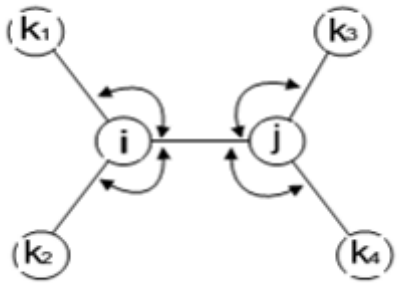


Fig1. ELEMENT DE DISCRETISATION ADEQUAT POUR LE POTENTIEL DE TERSOFF BRENNER.

$$V(r_{ij}) = V_R(r_{ij}) - \overline{B}_{ij} \cdot V_A(r_{ij}) \tag{3}$$

$$V_R(r_{ij}) = \frac{D^{(e)}}{S-1} \exp[-\sqrt{2S}\beta(r-R)] f_c(r) \tag{4}$$

$$V_R(r_{ij}) = \frac{D^{(e)}S}{S-1} \exp[-\sqrt{\frac{2}{S}}\beta(r-R)] f_c(r) \tag{5}$$

$$B_{ij} = [1 + \sum_{k(\neq i,j)} G\ (\theta_{ijk}) \cdot f_c(r_{ik})]^{-\delta} \tag{6}$$

$$G(\theta_{ijk}) = a_0[1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + (1+\cos(\theta_{ijk}))^2}] \tag{7}$$

$$f_c(r) = \begin{cases} 1 & r < R^{(1)} \\ \frac{1}{2}\left\{1 + \cos\left[\frac{\pi(r-R^{(1)})}{R^{(2)}-R^{(1)}}\right]\right\} & R^{(1)} < r < R^{(2)} \\ 0 & r > R^{(2)} \end{cases} \tag{8}$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$\overline{B}_{ij} = \frac{B_{ij} + B_{ji}}{2} \tag{9}$$

All of the constants values are detailed in reference (Kim, 2006).
After minimizing the total energy of the system of atoms, we obtain the equation of the system (10):

$$\mathbf{K} \cdot \mathbf{u} = \mathbf{P} \tag{10}$$

$$K = \frac{\partial E_{tot}}{\partial x}\bigg|_{x=x^{(0)}} = \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial x}\bigg|_{x=x^{(0)}} \tag{11}$$

$$P = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial x}\bigg|_{x=x^{(0)}} = \overline{F} - \frac{\partial U_{tot}}{\partial x}\bigg|_{x=x^{(0)}} \tag{12}$$

The idea of this algorithm is to do an iterative calculation to optimize the interatomic distances by reaching the minimum energy and this is done at P = 0.

B. Spring finite elements method (SPFEM)

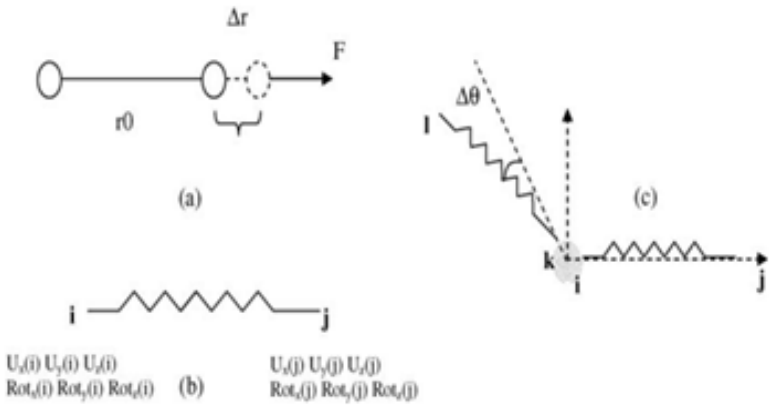
In this method, nonlinear springs were used to simulate stretching behavior of tow atoms (Meo & Rossi, 2006). The effect of bending has been modeled by torsional springs, the two elements of discretization describe the Morse potential Eqs. 13 and 14.

$$V_r = D_e \left\{ \left[1 - e^{-\beta(r-r_0)} \right]^2 - 1 \right\} \tag{13}$$

Where, r_0 is the bond equilibrium length, D_e is the dissociation energy and b is a fitting parameter. The following parameters were used in (Meo & Rossi, 2006):
$r_0 = 0.139$ nm, $D_e = 6.03105 * 10^{10}$ N nm, $b = 2.625 * 10^{10}$ $m^{-1} = 26.25$ nm^{-1}.

$$V_0 = \frac{1}{2} k_0 (\Delta\theta)^2 \left[1 + k_{sextic} (\Delta\theta)^4 \right] \tag{14}$$

Where:
$k_\Theta = 0.9 * 10\text{-}18$ Nm/rad^2, $\Delta\Theta = \Theta - \Theta_0$
$\Theta_0 = 2.094$ rad, $k_{sextic} = 0.754$ rad^{-4}.
The elements used in this model are shown in Fig. 2.



Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Fig2. CARBON-CARBON BOND: (a) PHYSICAL MODEL (b) FE MODEL (c) BENDING FE MODEL, REPRESENTED IN REFERENCE (Meo & Rossi, 2006).

C. Finite element modeling by equivalent beam

It is the finite element method based on the 3 d beam type discretization elements used in the analysis of space frame structures, the idea is to consider the atomic bond as a 3D beam provided with six degrees of freedom per atom (three movements and three rotations) (Wang et al., 2005), this element of discretization is depicted in Fig. 3.

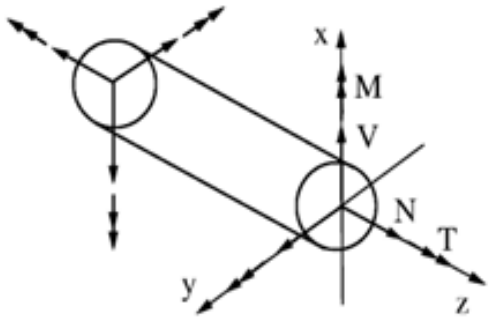


Fig3. ILLUSTRATION OF BEAM ELEMENT IN A SPACE FRAME (Wang et al., 2005).

The mechanical constants (Young's modulus E, moment of inertia I and section A) of the atomic bond are predicted based on the principle of equivalence between strain energy and interatomic potential (Wang et al., 2005). The steps solved by this method resemble the steps of the conventional finite element method of continuous mechanics.

Results and discussions:

Young's modulus and Poisson's ratio

In order to show the capacity of these methods to predict the constant elasticities, we made a parametric study of SWCNT structures of armchair type, the results obtained by the three methods used in this article are compared with other results of literature in Table 1.
Among these results it was noticed that the value of E predicted by the SPFEM methods are closer to the experimental results, for the three methods developed in this article the spFEM method (Meo & Rossi, 2006) gives good results compared to the two other methods.

YOUNG'S MODULUS (TPA)	TYPE OF METHOD	SOURCE
0.920	spFEM	(Meo & Rossi, 2006)
0.720	AFEM	(Kim, 2006)
1.320	SPFEM	(Giannopoulos et al., 2008)
2.570	FEM/equivalent beam	(Papanikos et al., 2008)
0.920	SPFEM	(Rossi & Meo, 2009)
1.010	FEM/equivalent beam	(Lu & Hu, 2012)
1.200	Expérimental	(Tombler et al., 2000)
0.730 -1.100	FEM/truss structure	(Natsuki et al., 2004)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Table 1. : YOUNG'S MODULUS PREDICTED BY DIFFERENT FINITE ELEMENT METHODS.

The three models AFEM, SPFEM and FEM/Beam are applied to investigate the effect of the diameter of the nanotube on the variation of Young's modulus; there are several previous works that have been done on this investigation.
Fig. 4. shows the variation of Young's modulus as a function of the diameter of the nanotube for the type of SWCNT armchair, it was noticed that the diameter slightly affects the Young's modulus.

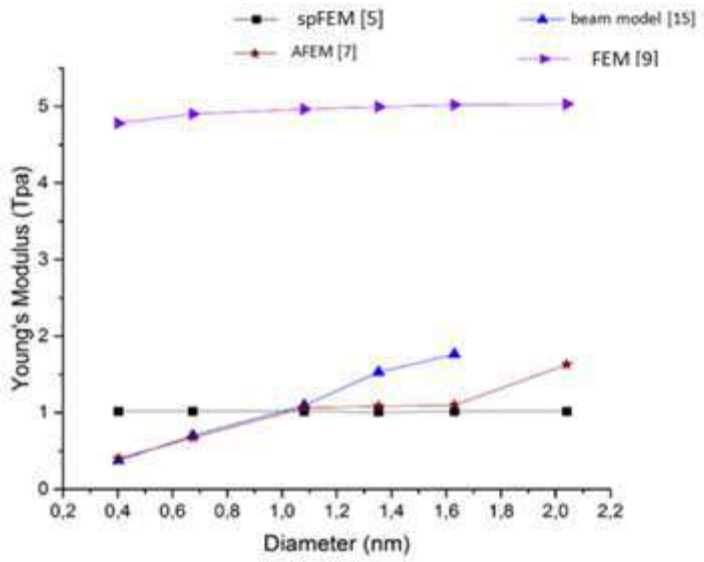


Fig4. VARIATION OF YOUNG'S MODULUS WITH NANOTUBE DIAMETER FOR ARMCHAIR SWCNT STRUCTURE.

Another parametric study on the Poisson's ratio which gives the results mentioned in Table 2. All these results are developed by algorithms developed in Matlab for each reference method. The study of the effect of the variation in the diameter of the CNT on the values of the Young's modulus and the Poisson's ratio was summarized in Fig. 4.

STRUCTURE TYPE	POISSON RATIO	TYPE OF METHOD	RESOURCE
SWCNT Armchair	0.17	FEM equivalent beam	(Wang et al., 2005)
	0.39	SPFEM	(Meo & Rossi, 2006)
	0.43	AFEM	(Kim, 2006)
	0.27-0.33	FEM/truss structure	(Natsuki et al., 2004)

Table 2. : PREDICTED POISSON'S RATIO (n) USING SOME SPECIFIC FINITE ELEMENTS METHODS.

Fig. 4. represents the comparison between the results of the methods mentioned in this article in order to study the variation of E and n as a function of the variation in the diameter of the CNT.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Computational efficiency

The methods detailed in this article are carried out in the Matlab code, using a personal PC with a 3.7 GHz CPU processor with a RAM of 2 GB, we studied an armchair type SWCNT structure (5.5) of 540 atoms to show the computation time of each method. The results are summarized in Table 3.

COMPUTATIONAL METHOD	ITERATIONS NUMBER	TOTAL TIME (SECONDES)
FEM equivalent beam	1	1.5
AFEM	6	240
SPFEM	45	7200
SPFEM (Giannopoulos et al., 2008)	1	10.3
AFEM (Liu et al., 2004)	40	7200

Table 3. : COMPARISON BETWEEN SIMULATION TIMES OF SOME USED METHODS.

Linear methods are the fastest, because they require a single iteration to reach the balance of forces, hence they are recommended for a linear calculation. For the nonlinear study, the AFEM method takes less computational time compared to the other methods mentioned in this article.

Effect of choice of the elements of discretization on the results

Although the three methods use the same principle of minimizing the total potential energy of the system, but they distinguish between them on the elements of discretizations and the choice of the adequate force field for each model. For this a simple comparative study was made on the choice of the method which can give reasonable results in a standard time.

For the AFEM method the values of the stiffness matrix and force vector are more precise compared to the values calculated by conventional FEM because they are not approximated by shape functions like those used in the FEM methods of continuum mechanics.

The FEM equivalent beam method is limited in some types of atoms such as carbons because it requires results from the mechanics of deformable solids such as information on the modulus E, the moment of inertia I and the section of the interatomic bond, this which is not available for several atomic structures.

Even it is based on the approach of the equivalence between the strain energy and the interato mic potential, which affects the precision of the stiffness values and the force vector.

The SPFEM method applied in this article and which is already developed in reference (Meo & Rossi, 2006) is limited in some type of structures and simplifies the effect of torsion which affects the precision of the results.

For a nonlinear study like the case of buckling or nonlinear behavior, the AFEM method is desirable compared to the two other methods. On the other hand, in the study of elastic constants it is preferable to use the spFEM method thanks to its speed and the prediction of reasonable results.

Conclusion:

In this paper, a comparative study is carried out in order to evaluate the performance of some numerical finite elements method such as spFEM, FEM equivalent beam and AFEM using to investigate the mechanical properties of carbon nanotubes.Among the carbon nanotube structures, we have focused on armchair SWCNT type. Among the models used in

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

our work, the linear models show best computational time for investigates the mechanical behavior and give good results compared with experimental results.

The AFEM method is more suited to atomic structure and can describe atomic interactions precisely compared to other finite element methods. This method gives reasonable results in a less expensive calculation time compared to the other methods mentioned in this article. Generally, the computational results agree well with the experimental and theoretical results from literatures. Dependence of Young's modulus to CNT diameter has been also investigated. The results found by these three methods are in agreement with the literature.

References:

Chandra, Y., Adhikari, S., Saavedra Flores, E. I., & Figiel. *(2020). Advances in finite element modelling of graphene and associated nanostructures. Materials Science and Engineering: R: Reports, 140, 100544.*

Courant, R. (1943). *Variational methods for the solution of problems of equilibrium and vibrations. Bulletin of the American Mathematical Society, 49(1), 1–23.*

Giannopoulos, G. I., Kakavas, P. A., & Anifantis, N. K. (2008). *Evaluation of the effective mechanical properties of single walled carbon nanotubes using a spring based finite element approach. Computational Materials Science, 41(4), 561–569.*

Iijima, S. (1991). *Helical microtubules of graphitic carbon. Nature 1991 354:6348, 354(6348), 56–58.*

Kim, K. (2006). *The Atomic-scale Finite Element Method for Analyzing Mechanical Behavior of Carbon Nanotube and Quartz.*

Liu, B., Huang, Y., Jiang, H., Qu, S., & Hwang, K. C. (2004). *The atomic-scale finite element method. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 193(17–20), 1849–1864.*

Lu, X., & Hu, Z. (2012). *Mechanical property evaluation of single-walled carbon nanotubes by finite element modeling. Composites Part B: Engineering, 43(4), 1902–1913.*

Meo, M., & Rossi, M. (2006). *Tensile failure prediction of single wall carbon nanotube. Engineering Fracture Mechanics, 73(17), 2589–2599.*

Natsuki, T., Tantrakarn, K., & Endo, M. (2004). *Effects of carbon nanotube structures on mechanical properties. Applied Physics A 2004 79:1, 79(1), 117–124.*

Papanikos, P., Nikolopoulos, D. D., & Tserpes, K. I. (2008). *Equivalent beams for carbon nanotubes. Computational Materials Science, 43(2), 345–352.*

Queen, B. M., Prasanthi, P. P., Srikanth, P., & Sivaji Babu, D. K. (n.d.). *Institute of Technology, Vijayawada. India International Journal of Research in Manufacturing Technology & Management, 3(1), 28062015. Retrieved October 2, 2021, from www.iaster.com*

Rossi, M., & Meo, M. (2009). *On the estimation of mechanical properties of single-walled carbon nanotubes by using a molecular-mechanics based FE approach. Composites Science and Technology, 69(9), 1394–1398.*

Tombler, T. W., Zhou, C., Alexseyev, L., Kong, J., Dai, H., Liu, L., Jayanthi, C. S., Tang, M., & Wu, S.-Y. (2000). *Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes underlocal-probe manipulation. Nature 2000 405:6788, 405(6788), 769–772.*

Wang, L., Zheng, Q., Liu, J. Z., & Jiang, Q. (2005). *Size Dependence of the Thin-Shell Model for Carbon Nanotubes. Physical Review Letters, 95(10), 105501.*

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

CHARACTERIZATION OF CO(II) AND NI(II) ANALYSIS IN WATER BY COMPLEXATION WITH EDTA

Rayane Nadjet Fassi
(PhD student), Laboratory of pollution and water treatment, University Mentouri Brothers Constantine1, Algeria.
E-mail: fassirayane@yahoo.com

Loubna Bouhouf[1,2]
(Dr),1. Laboratory of pollution and water treatment, University Mentouri Brothers Constantine1, Algeria.
2. University Djilali Bounaama, Khemis Miliana, Algeria
E-mail: loubna_bouhouf@yahoo.fr

Chahrazed Boukhalfa –Djebbar
(Pr), Laboratory of pollution and water treatment, University Mentouri Brothers Constantine1, Algeria.
E-mail: chahrazed_boukhalfa@yahoo.com

Abstract:
The aim of this study is the determination of the optimal conditions for the volumetric analysis of Co(II) and Ni(II) in water using Ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) as complexing agent. The effects of pH and the indicator nature are evaluated. The detection limit is determined in each case. The colored indicators used are Eriochrome black T (EBT) as ethanol solution and murexide in powder form. Various buffer solutions are used. The measured volumes are compared to the calculated ones.
The obtained results show that whatever the solution pH, Eriochrome black T cannot be used as an indicator for Co(II) and Ni(II) analysis. In the presence of murexide, the appropriate buffer solution depends on the initial metal concentration. At concentrations lower than 15mg/L, Co(II) analysis can be performed at pH:8.3 as well as at pH: 9.2 or pH:10. However, for higher concentrations, the appropriate buffer solution must be having pH= 8.3. Titration of Ni(II) can be undertaken at pH $\geq$ 4.75 for concentrations $\leq$ 25 mg/L and at pH $\geq$ 5 for higher concentrations. In the case of the two metals, the detection limit is about 0.25mg/L.

Key words: Co(II); Ni(II); water analysis; complexation; EDTA

Introduction:

The electronic structure of the transition elements gives them certain particular properties such as color, magnetism and electrical conductivity (Gerloc, 1994). The chemistry of the transition elements is dominated by species called coordination compounds or complexes, where the metal engages in Lewis acid-base interactions with donor ligands.
The transition elements play an important role in our daily life. Many materials that we encounter each day contain transition elements such as iron, copper, cobalt, nickel .....etc. Cobalt has diverse uses based on certain key properties, including ferromagnetism, hardness and wear-resistance when alloyed with other metals, low thermal and electrical conductivity,

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

and high melting point. Cobalt is used mostly in cathodes in rechargeable batteries and in superalloys for turbine engines in jet aircraft (Slack, 2017). Nickel possesses relatively high thermal and electrical conductivity as well as ferromagnetic properties (Mahajan, 2019).The siderophilic properties of nickel facilitate the formation of nickel iron alloys (Barceloux, 1999).

Several transition metals are essential for humans (Cleave,2019) such as iron (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni), copper (Cu), zinc (Zn), and cadmium (Cd). Metals have also been exploited to design therapeutically useful drugs against several diseases like cancer, arthritis and ulcer (Gupta, 2018). At low concentrations, cobalt is essential to human health; it is the central atom in the critical nutrient vitamin B12. However, overexposure to high levels of cobalt may cause lung and heart dysfunction, as well as dermatitis (Huwait, 2015). Nickel is required for the activity of certain enzymes found in plants and micro-organisms. Divalent nickel may be the most important in nutrition because it can complex, chelate, or bind many substances of nutritional interest, especially amino acids and proteins (Nielsen, 2020). Almost all cases of acute nickel toxicity result from exposure to nickel carbonyl (CRCE, PHE, 2009). The initial effects involve irritation of the respiratory tract and nonspecific symptoms. Patients with severe poisoning develop intense pulmonary and gastrointestinal toxicity (Barceloux, 1999).

Environmental issues related to metals concern mainly their elevated contents in soils and waters.

Problematic:

Many instrumental analytical methods can be used for metals analysis, The most predominant techniques are atomic absorption spectrometry (AAS); atomic emission/ fluorescence spectrometry (AES/AFS); inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (ABM, 2016).They have the advantage of being fast, sensitive and simple. However, their apparatus are expensive and cannot be available in all laboratories. The objective of the present study is the optimization of volumetric determination of the two transition metals: Co(II) and Ni (II), using complexation reactions. Generally, volumetric titrations are used for the determination of alkaline earth metals such as calcium and magnesium, little data exist for other metals such as Cobalt, and Nickel.

Material and methods:

The study of Co(II) and Ni(II) analysis by complexation method was undertaken by optimizing the indicator nature and the pH of the Buffer solution and by determining the detection limit in each case.

The complexing agent used is ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), which has the molecular formula $C_{10}H_{16}N_2O_8$. EDTA is a powerful complexing agent. It is considered as an hexadentate ligand. The chemical reagent used in the present work is the disodium salt ($Na_2C_{10}H_{14}N_2O_8$).

The colored indicators used are Eriochrome Black T (EBT) ($C_{20}H_{12}N_3O_7SNa$)**,** prepared as solution in ethanol and Murexide ($C_8H_8N_6O_6$) used in powder form (Fig. 1).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

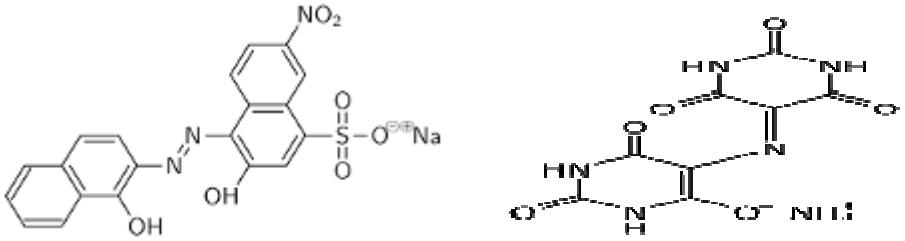


Fig 1. Structures of Eriochrome Black T (a) and Murexide (b)

The EDTA complexing capacity is strongly related to the solution pH. Thus, it is necessary to use buffer solutions to control the pH such that the complex formed is as stable as possible. In the present study, five buffer solutions were prepared in the pH range: 4-10 using the acid-base pairs: NH_4^+/NH_3; CH_3COOH/CH_3COO^-. $H_3BO_3/B(OH)_4^-$.

Results and discussion

Characterization of the used reagents

EDTA is a tetra acid which can be represented as H_4Y. The distribution diagram of EDTA species as a function of pH is shown in Figure 2. H_2Y^{2-} predominates in the pH range 3-6.

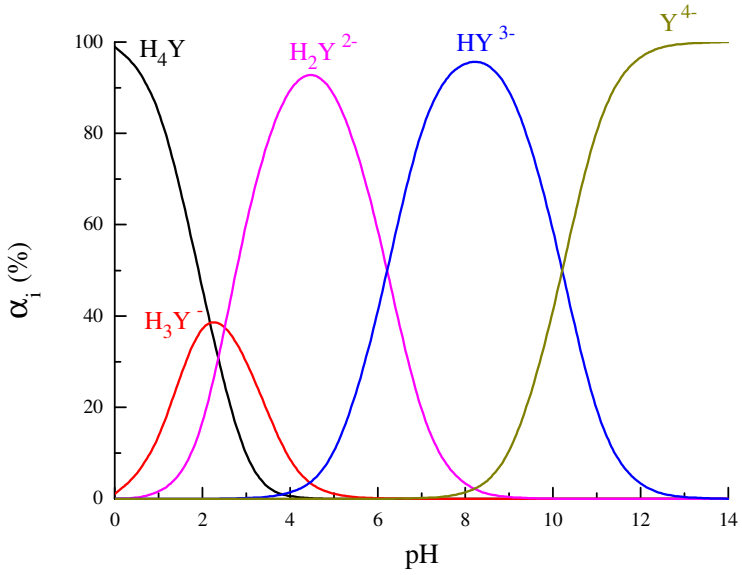


Fig 2. EDTA (H_4Y) speciation diagram

Eriochrome black T (EBT: HI_3) (Fig. 1) is an azo dye commonly used as indicator in the pH range 7< pH <11. The speciation diagram (Fig. 3), shows that in this pH range, the indicator is in the form of HI^{2-}.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

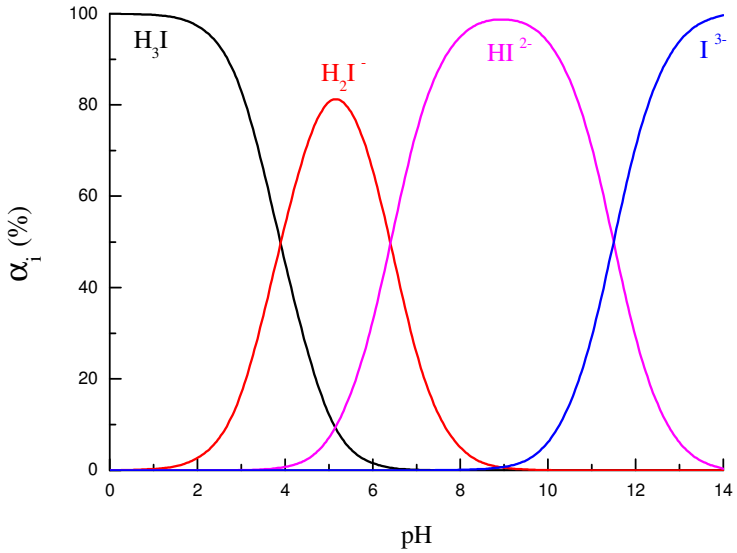


Fig 3. Eriochrome Black T speciation diagram.

The pH increase has an effect on the absorption UV-Visible spectra of Eriochrome black T (Fig. 4).

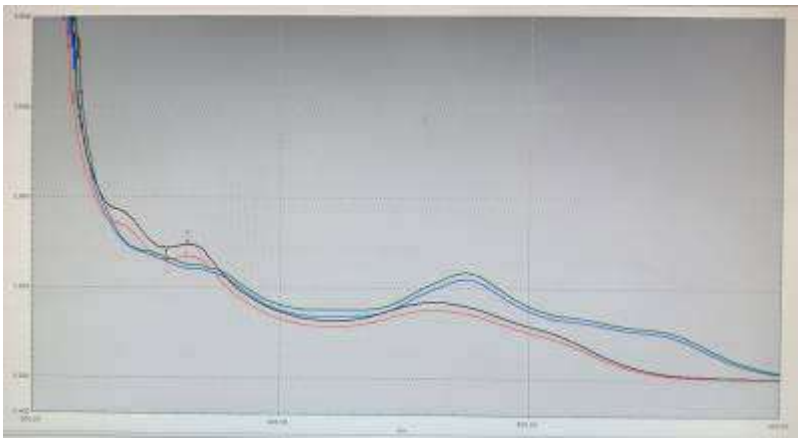


Fig 4. UV-Visible spectra of Eriochrome Black T solutions
(---solution pH, --- pH: 10, --- pH: 8.3, --- pH: 5)

Murexide is the ammonium salt of purpuric acid (Fig. 1). It is mainly used for Ca(II) analysis. The speciation diagram presented in Figure 5 shows that at pH≤6, Murexide can be in the form H_4I^- only. At $6 < pH \leq 10$, the two species exist. However, the solution pH has no effect on the UV-Visible spectra of Murexide (Fig. 6).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

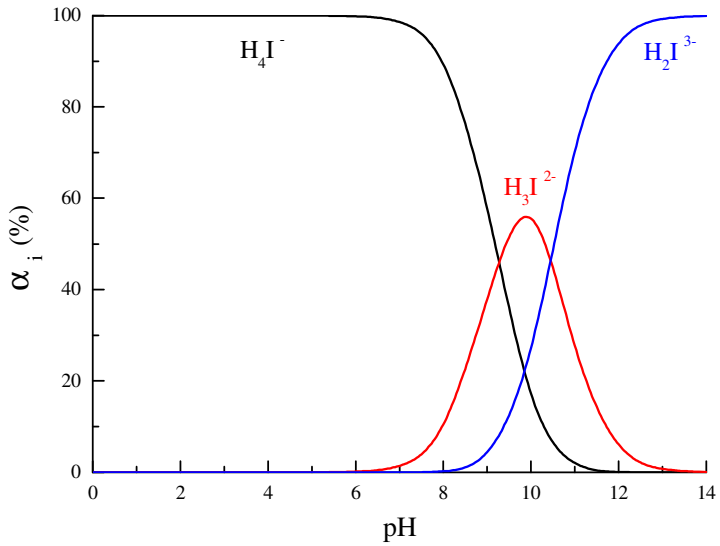


Fig 5. Speciation of Murexide

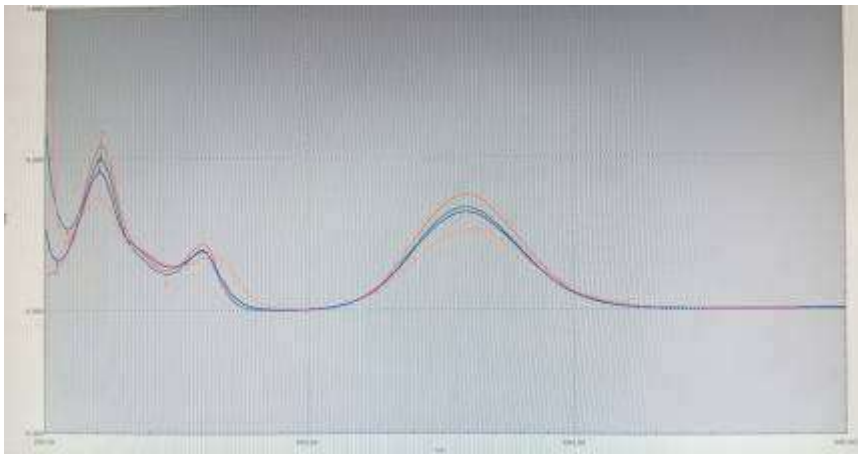


Fig 6. UV-Visible spectra of Murexide solution (---solution pH, --- pH: 10, --- pH: 8.3, --- pH: 5)

The prepared buffer solutions are characterized by the determination of their buffering capacity (Table 1).

.

Buffer solution	**pH:10**	**pH:9.2**	**pH:8.3**	**pH:5**	**pH:4.75**
Chemical reagents	NH_4Cl NH_4OH	NH_4Cl NH_4OH	H_3BO_3 NaOH	CH_3COOH CH_3COONa	CH_3COOH CH_3COONa
Buffer capacity (β)	0.4	0.56	0.04	0.51	0.57

Table 1. Buffer solutions prepared and used

Characterization of Co(II) and Ni(II) analysis in the presence of EBT

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Whatever the pH, Eriochrome Black T (EBT) cannot be used for the determination of Co(II) or Ni(II). In the two cases, no color change can be observed after EDTA titration, implying that the complex formed with the indicator is more stable. The comparison of the dissociation constants of Co(II)-EDTA or Ni(II)-EDTA with those of the complexes Co(II)-EBT or Ni(II)-EBT (Table 2), confirms this statement. In the two cases, pkd $_{M(II)-EDTA}$ is lower than pkd$_{M(II)-EBT.}$ The EDTA addition either at heigh concentration cannot destory the complexes formed with the indicator.

Dissociation constant (pkd)	Co(II)	Ni(II)	Reference
pKd (M-EDTA)	16.3	18.6	Ogino (1964)
pKd (M-EBT)	20	20.8	Ulanick (1983)

Table 1. pKd Values of M(II)-EBT complexes

Despite the inversion of the stability order of the complexes formesd with EDTA and EBT when the pH decreases to low values (Table 3), the experimental observations have shown that Co(II) and Ni(II) analysis cannot be realized in the presence of Eriochrome Black T.

pH		10	9.2	8.3	5	4.75
pKd (M-EDTA)	**Co(II)**	15.3	14.5	13.6	13	12.5
	Ni(II)	17.6	16.8	15.9	15.3	14.8
pKd (M-EBT)	**Co(II)**	18.4	17.6	16.7	12.1	11.6
	Ni(II)	19.2	18.4	17.5	12.9	12.4

Table 3. pKd values evolution as a function of pH

Characterization of Co(II) and Ni(II) analysis in the presence of Murexide

In contrast to EBT, murexide has been succefully used for Co(II) and Ni(II) analysis. This is justified by the important difference between the dissociation constants of Co(II)-EDTA or Ni(II)-EDTA with those of the complexes Co(II)-Murexide or Ni(II)-Murexide (Table 4).

Dissociation constant (pkd)	Co(II)	Ni(II)	Reference
pKd (M-EDTA)	16.3	18.6	Ogino (1964)
pKd (M-Murexide)	2.48	3.38	Shamsipur (1989)

Table 4. pKd Values of M(II)-Murexide complexes

In the case of Co(II) analysis at pH: 4.75 and 5, the color change is difficult to detect. At concentrations lower than 15mg/L, Co(II) analysis can be performed at pH:8.3 as well as at pH: 9.2 or at pH:10. However, for higher concentrations, the buffer solution with pH: 8.3 is more appropriate (Table 5). At pH: 9.2 and pH: 10, the experimental EDTA equivalent volumes are far a little bit to the theoretical volumes therefore the sensitivity decreases. The detection limit of Co(II) analysis depends on the solution pH. The best detection limit is

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

obtained in the case of pH:8.3. In this condition, the detection limit is about 0.25 mg/L (4.2 10^{-6} M). However, at pH: 10 and pH:9.2, the detection limit is about 1mg/L (1.69 10^{-5} M).

$C_{Co(II)}$ (mol/L)	$C_{Co(II)}$ (mg/L)	V_{EDTA} (mL) calculated	V_{EDTA} (mL) experimental (pH: 10)	V_{EDTA} (mL) experimental (pH: 9.2)	V_{EDTA} (mL) experimental (pH: 8.3)
4.2 10^{-4}	**25**	**4.2**	3.9±0.03	3.7 ±0.07	4.15±0.07
3.4 10^{-4}	**20**	**3.4**	3.2±0.07	3.1±0.07	3.38±0.03
2.5 10^{-4}	**15**	**2.5**	2.4±0.1	2.4±0.1	2.5±0.1
1.69 10^{-4}	**10**	**1.69**	1.6±0.0	1.7±0.1	1.6±0.1
8.4 10^{-5}	**5**	**0.84**	0.85±0.03	0.9±0.07	0.87±0.03
4.2 10^{-5}	**2.5**	**0.42**	0.4±0.1	0.35±0.07	0.43±0.03
1.69 10^{-5}	**1**	**0.17**	0.25±0.07	0.25±0.07	0.18±0.03
8.4 10^{-6}	**0.5**	**0.08**	0.2±0.00	0.2±0.00	0.1±0.00
4.2 10^{-6}	**0.25**	**0.04**	0.2±0.00	0.2±0.00	0.05±0.00

Table 5: Results of Co(II) analysis in the presence of Murexide (C_{EDTA}: 10^{-3}M)

In contrast to Co(II) analysis, Ni(II) analysis can be performed at pH: 4.75 and pH:5. The gradual color is easily detected. Titration of Ni(II) can be undertaken at pH ≥ 4.75 for concentrations ≤ 25 mg/L and at pH ≥ 5 for higher concentrations (Table 6).

$C_{Ni(II)}$ (mol/L)	$C_{Ni(II)}$ (mg/L)	V_{EDTA} (mL) calculated	V_{EDTA} (mL) experimental (pH:5)	V_{EDTA} (mL) experimental (pH:4.75)
8.5 10^{-4}	50	8.5	8.3±0.1	8.1±0.1
6.8 10^{-4}	40	6.8	6.75±0.03	6.5±0.07
5.1 10^{-4}	30	5.1	5.1±0.00	4.6±0.07
4.2 10^{-4}	25	4.2	4.1±0.1	4±0.1
1.7 10^{-4}	10	1.7	1.65±0.07	1.7±0.1
8.5 10^{-5}	5	0.85	0.7±0.00	0.75±0.1
4.2 10^{-5}	2.5	0.42	0.3±0.00	0.4±0.00
1.7 10^{-5}	1	0.17	0.1±0.00	0.1±0.00

Table 6: Results of Ni(II) analysis in the presence of Murexide at acidic pH (C_{EDTA}: 10^{-3}M)

At alkaline pH, the determination of Ni(II) concentration in the presence of Murexide gives best results at pH: 10, especially at lower concentrations (Table 7). The detection limit is about 0.25 mg/L (4.2 10^{-6} M).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$C_{Ni(II)}$ (mol/L)	$C_{Ni(II)}$ (mg/L)	V_{EDTA} (mL) calculated	V_{EDTA} (mL) experimental (pH:10)	V_{EDTA} (mL) experimental (pH:9.2)	V_{EDTA} (mL) experimental (pH:8.3)
$8.5\ 10^{-4}$	**50**	**8.5**	8.9±0.1	8.3±0.1	8.7±0.1
$6.8\ 10^{-4}$	**40**	**6.8**	6.9±0.03	6.85±0.07	6.9±0.1
$5.1\ 10^{-4}$	**30**	**5.1**	5.2±0.00	5.2±0.1	5.4±0.07
$4.2\ 10^{-4}$	**25**	**4.2**	4.4±0.1	4.3±0.1	4.4±0.1
$1.7\ 10^{-4}$	**10**	**1.7**	1.8±0.1	1.75±0.07	1.85±0.1
$8.5\ 10^{-5}$	**5**	**0.85**	0.85±0.03	0.9±0.03	0.9±0.07
$4.2\ 10^{-5}$	**2.5**	**0.42**	0.45±0.07	0.45±0.03	0.6±0.1
$1.7\ 10^{-5}$	**1**	**0.17**	0.17±0.03	0.2±0.0	0.35±0.03
$8.5\ 10^{-6}$	**0.5**	**0.08**	0.1±0.03	0.1±0.0	0.2±0.0
$4.2\ 10^{-6}$	**0.25**	**0.04**	0.05±0.00	0.1±0.0	0.1±0.0

Table 7. Results of Ni(II) analysis in the presence of Murexide at alcaline pH (C_{EDTA}: 10^{-3}M)

Conclusion

The results obtained in the present study, show that Co(II) and Ni(II) analysis by EDTA titration cannot be undertaken in the presence of Eriochrome Black T. In the presence of Murexide, the best buffer solution to use depends on the initial metal concentration. The optimal pH decreases when the concentration increases. Table 8, summarized the optimal conditions for Co(II) and Ni(II) analysis by complexation with EDTA.

Table 8: Optimal conditions for Co(II) and Ni(II) analysis by EDTA

Metallic cation	Co(II)	Ni(II)
Colored indicator	Murexide	Murexide
Buffer solution	pH: 8.3	pH: 10
Detection limit (mg/L)	0.25	0.25

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

References:

Barceloux, D. G., & Barceloux, D. (1999). Nickel. Journal of Toxicology: Clinical Toxicology, 37(2), 239–258.

CRCE, PHE, (2009). Nickel-Toxicological Overview,Prepared by the Toxicology Department.public health england.

Cleave, & Crans. (2019). The First-Row Transition Metals in the Periodic Table of Medicine. Inorganics, 7(9), 111.

Gerloch.M , Constale E.C.,(1994).Transition metal chemistry. Editions VCH, Weinheim,New York, Tokyo, 211.

Huwait, E., Kumosani, T., Moselhy, S., Mosaoa, R., & Yaghmoor, S. (2015). Relationship between soil cobalt and vitamin B12 levels in the liver of livestock in Saudi Arabia: role of competing elements in soils. African Health Sciences, 15(3), 993.

Mahajan, C., Alfadhel, A., Irving, M., Kahn, B., Borkholder, D., Williams, S., & Cormier, D. (2019). Magnetic Field Patterning of Nickel Nanowire Film Realized by Printed Precursor Inks. Materials, 12(6), 928.

Nielsen, F. (2020). Nickel. Advances in Nutrition. doi:10.1093/advances/nmaa15

Satya P Gupta,(2018). Roles of metals in human health. MOJ Bioorganic & Organic Chemistry Volume 2 Issue 5.

Slack, J.F., Kimball, B.E., and Shedd, K.B., (2017), Cobalt, chap. F of Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, and Bradley, D.C., eds., Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802, p. F1–F40.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

ETUDE DE L'ELIMINATION D'UN POLLUANT PAR ELECTROCOAGULATION

Katia Madi-Azegagh
Dr. Département de Génie des Procédés, Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE), Faculté de la Technologie, Université A. MIRA Bejaia, Algérie. madi.katiia@gmail.com

Farida Aissani-Benissad
Pr. Département de Génie des Procédés, Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE), Faculté de la Technologie, Université A. MIRA Bejaia, Algérie. benissad@yahoo.fr

Sara Ibelhoulen
Département de Génie des Procédés, Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE), Faculté de la Technologie, Université A. MIRA Bejaia, Algérie. ibelhoulensarah@gmail.com

Wafa Izem
Département de Génie des Procédés, Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE), Faculté de la Technologie, Université A. MIRA Bejaia, Algérie. Izem.wf@gmail.com

Résumé:

Les effluents générés par l'industrie du textile contiennent des quantités considérables de composés aromatiques toxiques en particulier les colorants azoïques. Il est bien connu que certains colorants azoïques et leurs produits de dégradation sont hautement cancérigènes. Habituellement, les eaux usées du textile sont traitées par des méthodes biologiques, physiques et chimiques. Les procédés de traitement biologique sont souvent inefficaces pour éliminer les colorants qui sont faiblement biodégradables quant aux procédés physico-chimiques, tels que la coagulation chimique, l'adsorption sur charbon actif, osmose inverse et ultrafiltration, ils présentent un certain nombre de limites (traitement d'effluents à faibles concentrations, faibles débits, coûts élevés…). Les efforts récents concernant le développement des procédés propres de traitement des eaux ont permis à l'électrocoagulation de prendre de l'importance, offrant ainsi un coût d'investissement et de traitement compétitif, et une large efficacité d'élimination de polluants. Dans ce travail, nous avons étudié l'élimination d'un colorant synthétique (Rouge Basique 46) par le procédé d'électrocoagulation en utilisant la méthodologie des plans d'expériences. Pour ce faire, nous avons opté pour un modèle de 1er degré, élaboré à partir d'un plan factoriel complet à deux niveaux. Ce modèle nous a permis de trouver le lien qui existe entre le taux d'élimination en

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

colorant (y) et les trois paramètres opératoires ayant une influence sur l'électrocoagulation. Le pH influe négativement avec un facteur de (-8,12), suivi de la densité de courant avec un effet positive (+11,45) puis la concentration initiale en colorant avec un facteur négative (-3,492). Le modèle obtenu est validé par l'expérience.

Mots clés : Electrocoagulation, Rouge Basique 46, Plans d'expériences.

Introduction:

Le problème des déchets solides se pose avec acuité. Ces derniers sont constitués principalement de verre, de sachets et bouteilles en plastique, de papier et carton, d'objets métalliques, de textiles, etc. Bon nombre de ces déchets solides sont souvent abandonnés à un coin de rue, au niveau des chantiers ou sur la voie publique constituant ainsi des décharges sauvages source de nuisances à l'environnement.

Dans ce travail, nous avons cherché à valoriser des chutes de ferraille des chantiers de construction en électrodes utilisées dans le procédé d'électrocoagulation afin de traiter des eaux polluées par les colorants. Le choix des colorants est lié à leur large utilisation dans l'imprimerie, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacués dans l'environnement.

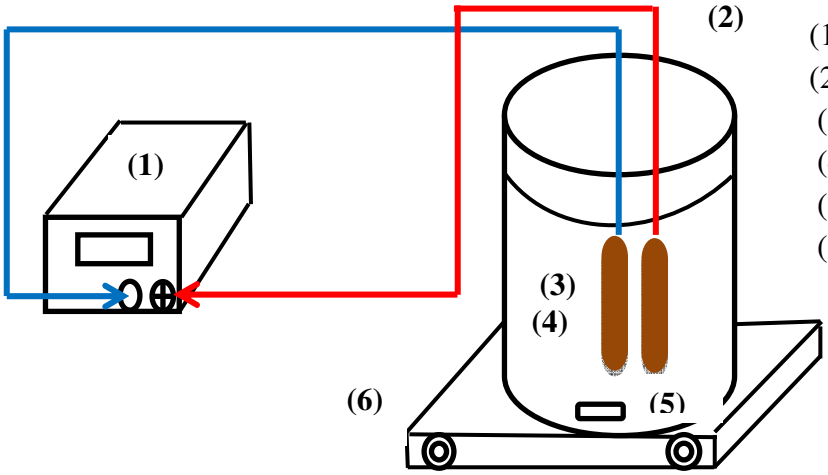
L'objectif de ce travail est donc d'étudier l'élimination du colorant Rouge Basique 46 (RB46) par le procédé d'électrocoagulation en utilisant la méthodologie des plans d'expériences.

Matériels et méthodes:

Pour réaliser nos expériences, nous avons conçu un montage en système batch au laboratoire de génie de l'environnement (Figure III.1). Ce système est composé de deux électrodes (3 et 4) en fer sous une forme cylindrique d'une surface de 33,68 cm². Ces électrodes jouent le rôle d'anode et de cathode, disposées verticalement dans un bécher (2) d'une capacité maximale de 1 L. La distance qui sépare ces deux électrodes est de 1 cm. Ces électrodes sont reliées à un générateur de type GWINSTEK GP. 3030D (1) à l'aide de fils.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760



(1): Générateur de courant ;
(2): Réacteur (Bécher) ;
(3): Anode ;
(4): Cathode ;
(5): Barreau magnétique ;
(6): Plaque chauffante / Agitateur

Fig1. Dispositif expérimental

Modélisation

Plan d'expérimentation

Les variables centrées réduites x_1, x_2 et $x_3$correspondent respectivement aux variables réelles pH, densité de courant (i) et concentration initiale en colorant (C_0). Les niveaux de variation de ces paramètres sont présentés dans le tableau (V.1). Les paramètres : volume de la solution (500 ml), distance entre les électrodes (1cm), vitesse d'agitation (120 tr/min) et la durée de l'expérience (4 min) sont maintenus constants.

Variables réelles	Variables centrées réduites	Niveau bas	Point central	Niveau haut
		-1	0	+1
Z_1 : pH	x_1	4,42	6,5	8,58
Z_2 : i (mA/cm²)	x_2	32,14	50	67,86
Z_3 : C_0 (mg/L)	x_3	24,23	52,5	80,77

Tableau 1 : Valeurs des paramètres opératoires à différents niveaux.

Avec :

- 0 : Centre du domaine ;
- -1 et +1 : Niveaux bas et haut du plan factoriel ;

Résultats et discussions:

La matrice des expériences du plan factoriel à deux niveaux est présentée dans le tableau 2.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

	Variables réelles			Variables codés				Réponses		
N° Essais	Z_1	Z_2	Z_3	X_0	X_1	X_2	X_3	y(%)	$\hat{y}$(%)	e_i(%)
1	4,42	32,14	24,23	+1	-1	-1	-1	97,16	98,68	-1,52
2	4,42	32,14	80,77	+1	-1	-1	+1	85,00	83,48	1,52
3	4,42	67,86	24,23	+1	-1	+1	-1	99,87	99,08	0,79
4	4,42	67,86	80,77	+1	-1	+1	+1	99,52	100,31	-0,79
5	8,58	32,14	24,23	+1	+1	-1	-1	69,66	68,14	1,52
6	8,58	32,14	80,77	+1	+1	-1	+1	51,42	52,94	-1,52
7	8,58	67,86	24,23	+1	+1	+1	-1	96,32	97,11	-0,79
8	8,58	67,86	80,77	+1	+1	+1	+1	99,14	98,34	0,79

Tableau 2 : Matrice des essais du plan factoriel complet ($2^{k=3}$).

Nous avons choisi de prendre n_0 = 2, car pour obtenir un plan ayant des propriétés d'iso-variance par rotation, le nombre n_0 d'expériences à réaliser au centre du domaine doit être supérieur ou égale à 1. Les valeurs des réponses des essais au centre sont rassemblées dans le tableau 3.

	Variables réelles			Variables codés				Réponse
N° Essais	Z_1	Z_2	Z_3	X_0	X_1	X_2	X_3	y(%)
1	6,5	50	52,5	0	0	0	0	86,45
2	6,5	50	52,5	0	0	0	0	87,48

Tableau 3 : Valeurs des réponses des essais au centre.

Le rendement moyen des essais au centre : y_{moy} = 86,96 %

Calcul des coefficients du modèle de premier ordre

Les coefficients du modèle sont donnés par le produit matriciel suivant :

$$B = (X^T X)^{-1} X^T Y$$

Ces coefficients sont regroupés dans le tableau 4.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Terme constant	Effets linéaires			Effets d'interaction			
b_0	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}
87,259	-8,126	11,450	-3,492	7,144	-0,363	4,108	1,156

Tableau 4 : Valeurs des coefficients de l'équation de régression.

Analyse statistique de l'équation de régression

Vérification de la signification des coefficients

La signification des coefficients est vérifiée par le teste de Student.

Terme constante	Effets linéaires			Effets d'interaction			
t_0	t_1	t_2	t_3	t_{12}	t_{13}	t_{23}	t_{123}
339,220	31,593	44,514	13,575	27,773	1,413	15,970	4,497

Tableau 5 : Valeurs des t_j

D'après la table de Student relative à un test bilatérale, on lit la valeur de $t_\alpha(f)$ pour le niveau de signification α = 0,05 et le nombre de degrés de liberté f = n_0 -1 = 1, soit $t_{0,05}$ (1) = 12,7. Comme les valeurs de t_{13} et t_{123} sont inférieures à la valeur tabulée par le test de Student, alors les coefficients correspondants ne sont pas significatifs.

- **Test de validation de l'équation de régression**

  a) **Recherche de biais**

La recherche de biais peut se faire à l'aide du test de Fisher Snedecor en comparant la variance résiduelle à la variance de reproductibilité.

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{rep}^2}$$

Où la variance de reproductibilité est donnée par :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0}(y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} = 0{,}529$$

Et la variance résiduelle pour (N-l) degrés de liberté est donnée par :

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N}(y_i - \hat{y}_i)^2}{N-1} = 5{,}882$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$\hat{y}$: Valeur du rendement de dégradation du colorant calculée à partir du modèle pour N=8, l = 6 avec l est le nombre de coefficients significatifs.

La valeur de F calculée est : $F = \frac{5.882}{0.529} = 11{,}112$

La valeur tabulée du test de Fisher $F_{0,95}(N\text{-}l, n_0\text{-}1) = F_{0,95}(2, 1)$ est égale à 200 pour N=8 et l=6 (l est le nombre de coefficients significatifs).

Comme la valeur calculée est inférieure à celle tabulée, *le modèle est donc sans biais.*

- **Test de signification de la régression**

Le modèle étant sans biais, nous pouvons donc vérifier la signification de la régression à l'aide du test de Fisher :

$$F = \frac{\sum_{i=1}^{N}(\hat{y}_i - \bar{y})^2/(l-1)}{\sum_{i=1}^{N}(y_i - \hat{y}_i)^2/(N-l)} = 75{,}417$$

Avec:

$$\bar{y} = \frac{\sum_{i=1}^{N} y_i}{N}$$

D'après la table de Fisher, $F_{0,95}$ (l-1, N-l) = $F_{0,95}$(5, 2) = 19,3. Cette dernière valeur étant inférieure à celle calculée, l'équation de régression peut être considérée comme adéquate et *le modèle est donc valide à 95%*. L'équation du modèle s'écrit alors :

$$\hat{y} = 87{,}26 - 8{,}13x_1 + 11{,}45x_2 - 3{,}49x_3 + 7{,}14\,x_1x_2 + 4{,}11x_2x_3$$

- **Calcul du coefficient de détermination**

Le coefficient de détermination est égal à :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N}(\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^{N}(y_i - \bar{y})} = 0{,}994$$

Et le coefficient corrigé est égal à :

$$\overline{R^2} = R^2 - (1-R^2)\frac{l-1}{N-l} = 0{,}981$$

Ces valeurs nous permettent d'affirmer que le *modèle choisi est adéquat.*

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

- **Validation du modèle par le point au centre**

Pour cela, on compare la valeur du rendement calculé à partir du modèle au centre du domaine d'étude $\hat{y}(0, 0, 0)$ à la moyenne des expériences au centre $\overline{y_0}$.

$$\hat{y}(0, 0, 0) = 87,26\%$$

$$\overline{y_0} = 86,97\%$$

L'écart absolu entre ces deux valeurs est inférieur à 5% puisqu'il est de l'ordre de 0,29%. Ce résultat confirme que le modèle linéaire de 1^{er} degré, simule bien le procédé de décoloration pour le niveau de signification choisi.

Surfaces de réponses et courbes iso-réponses

Vue l'importance des courbes iso-réponses, leurs tracés doivent accompagner les courbes de surfaces de réponses afin de visualiser l'optimum et de cerner la zone où se situent les résultats recherchés. Pour ce faire :

- Nous avons tracé aussi dans le plan pH (x_2) et la concentration initiale (x_3) pour différentes densités de courant (x_2) : 32,14 ; 50 ; 67,86 mA/cm² (figure V.2 et V.3).
  Le meilleur rendement est plus de 98,5 % pour un pH varié entre [4,42 – 4,63] et une concentration initiale qui est entre [75,12 - 80,77] mg/L à une densité de courant de 67,86 mA/cm².

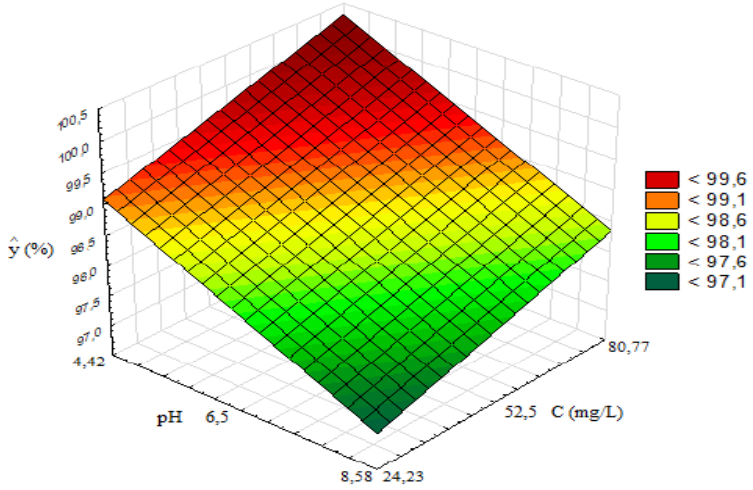


Figure V.2 : Surfaces de réponses dans le plan pH – concentration initiale (i= 67,86 mA/cm²).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

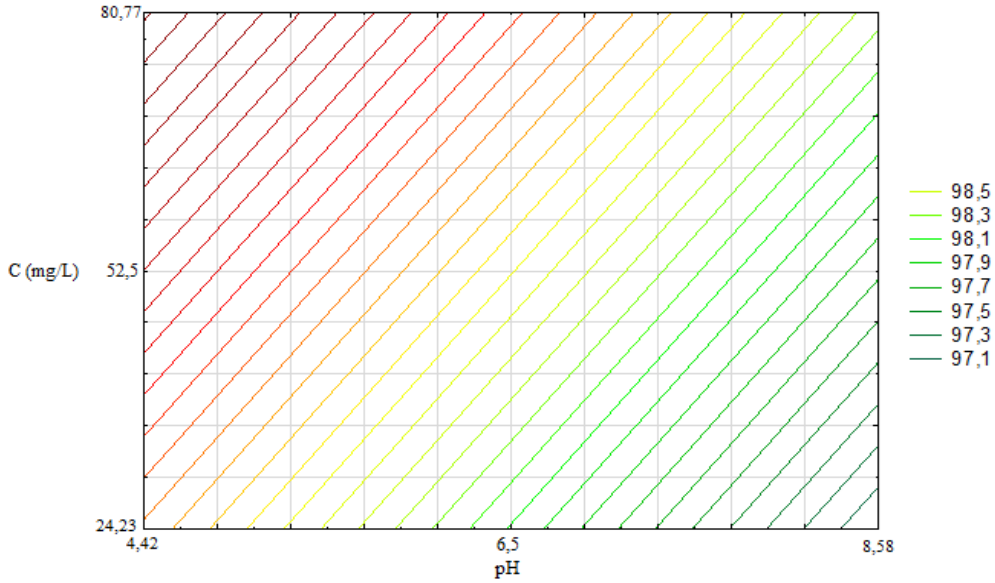


Figure V.3 : Courbes iso-réponses dans le plan pH – concentration initiale (i= 67,86 mA/cm²).

Conclusion:

Cette étude avait pour objectifs d'éliminer le colorant Rouge Basique 46 par le procédé d'électrocoagulation en utilisant des électrodes en fer, rejets récupérés dans un chantier de construction en bâtiment. Pour ce faire, les plans d'expériences plus précisément un plan factoriel complet à 2 niveaux a été utilisé pour mettre en évidence l'effet des paramètres (pH, densité de courant et concentration initiale en RB46) ayant une influence sur le rendement d'élimination du colorant par le procédé utilisé.

Ce plan a conduit à un modèle mathématique de 1er ordre permettant la prévision du taux de décoloration de la solution traitée.

$$\hat{y} = 87{,}26 - 8{,}13x_1 + 11{,}45x_2 - 3{,}49x_3 + 7{,}14\,x_1x_2 + 4{,}11x_2x_3$$

Ce modèle simule parfaitement le procédé étudié.

Après analyse, le modèle montre que le pH influe négativement avec un facteur de (-8,12), le paramètre densité de courant influe positivement sur la décoloration (+11,45), quant au paramètre concentration initiale, celle-ci influe négativement (-3,492) sur le taux d'élimination. Ces résultats confirment ceux obtenus lors des essais préliminaires.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Le tracé des courbes de surfaces de réponses et les iso-réponses a permis de situer les domaines dans lesquels les rendements optimaux sont obtenus. Un rendement optimal de 98,5% est obtenu pour différentes combinaisons des paramètres étudiés.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZNO THIN FILMS OBTAINED BY SPRAY: *the influence of precursor solution on the structural, optical, and morphological properties*

Safa BESRA
PhD Student, Physics department, University of Ouargla, Ouargla,Algeria. e-mail: *safabsr3@gmail.com*

Karima BELAKROUM
PhD, Physics department, University of Ouargla, Ouargla,Algeria. e-mail: karima.belakroum@gmail.com

Abstract:
Due to its physical properties, its great chemical stability to treatment and its photoelectric properties, ZnO adapts well for different applications such catalysts, electronic devices, gas sensors, optoelectronics, cathode luminescence, photoluminescence, electroluminescence; as a chemical probe in the thin film, and as piezoelectric material. In our work we study and characterize of ZnO thin films deposited on glass substrates by the pyrolysis spray, using different solutions (zinc nitrate, zinc sulfate) as a precursor dissolved in water (starting solution); it is a systematic study of the influence of deposition parameters, the films were characterized by X-ray diffraction and with SEM in order to deduce the evolution of their microstructure as well as UV-vis spectroscopy. The X-ray diffraction analysis (DRX) has confirmed that the layers are crystalline preferentially oriented along the planes (002)perpendicular to the surface of the substrate the films have a Wurtzite structure with a preferential orientation (002) along axis c. Optical characterizations in the visible region of (400 to 800) nm have shown that the thin layers obtained are transparent. SEM analysis revealed that the films have a rough appearance, suggesting that spray-prepared films can be used for photovoltaic applications.

Key words: Thin films, Structural, Optical, Morphological properties, Spray pyrolysis.

1-Introduction:

Metal oxide thin layers have received great attention in the recent years for their special characteristics in optical and electrical properties [1]. In recent decades, Zinc oxide emerged as one of the low cost binary materials which have been widely studied [2] and well-known transparent conducting oxide (TCO) [3]. Zinc oxide has a wide range of useful and diverse properties which make it a promising material for the various application devices such as gas sensors[4,5] , solar cells, photocatalyst for the degradation of organic dyes [6,7] and photovoltaic (PV). ZnO is an n-type metal oxide semiconductor, with a wide band gap energy of approximately (3.37 eV), a high excitation binding energy of 60 mV [8] , and has a stable wurtzite crystal structure with the lattice spacing of a = 0.325 nm and c = 0.521 nm[1].
The focus of this study is the elaboration and characterization of pure Zinc Oxide thin films prepared by spray pyrolysis chemical method on glass substrates.
The various film preparation techniques have been used to prepare ZnO thin films such as sol gel spin and or dip coating, pulsed laser, sputtering, … and spray pyrolysis technique. Among all methods, the spray pyrolysis process is one of the simplest thin films elaboration methods [7] and it is suitable method for preparing highly efficient films due to low cost, high crystallinity without further annealing after deposition and coverage of a relatively large area of the substrate [9]. Moreover, spray pyrolysis chemical method includes the spraying of an atomized solution onto a heated substrate [10]. The properties of the resulting

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

layer depend on the substrate temperature, carrier gas, deposition time and constituents of the sprayed solution [10]. In addition, spray pyrolysis allow us the possibility to control the film morphology and particle size in nanometric range[7].

2- Materials and methods:

2-1-Experimental equipment:

Method: spray pyrolysis



Fig1. HOLMARC spray equipment

2-2-Deposition conditions:

The glass substrates were cleaned in acetone, ethanol and distilled water then.

The spray solution was prepared from two different sources of Zinc ,zinc sulfate (ZnSO4) and zinc nitrate (Zn (NO3)2 6H2O) as a precursors with molar concentration 0.1M dissolved in distilled water with magnetic stirring to obtain a clear and homogeneous solution,

The solution was then directly sprayed onto hated glass substrates at T=350 ◦C for 10min and the growth was performed with a spray rate of about 6ml/min. Once the spraying process was completed we let the samples cool until room temperature.

2-3-Characterization methods:

The structural study was determined by of the SIEMENS D8 advance Bruker AXS type with an X-ray beam with a wavelength of λKα (Cu) = 1.54 A ° and a graphite monochromator in 2θ range of 5-100°. Optical measurements were performed using a UV-Vis spectrometer in the wavelength range from 400 to 800 nm. The films morphology was analyzed by scanning electron microscopy (SEM).

3- Results and discussions:

3-1- XRD analysis:

The structural properties of the sprayed ZnO films were analyzed from X-ray diffraction (XRD) spectrum of the ZnO thin films.

The XRD patterns of ZnO films synthesized by spray method deposited with the two precursor solution are shown in **Fig.2**. As can be seen, the films deposited with Zinc sulfate solution are polycrystalline in nature.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

This indicated that the obtained ZnO films have a hexagonal structure with the preferential orientation normal to the (200) direction. However the films deposited with Zinc nitrate are amorphous in nature, since no peaks corresponding to hexagonal ZnO planes were observed in the XRD pattern.

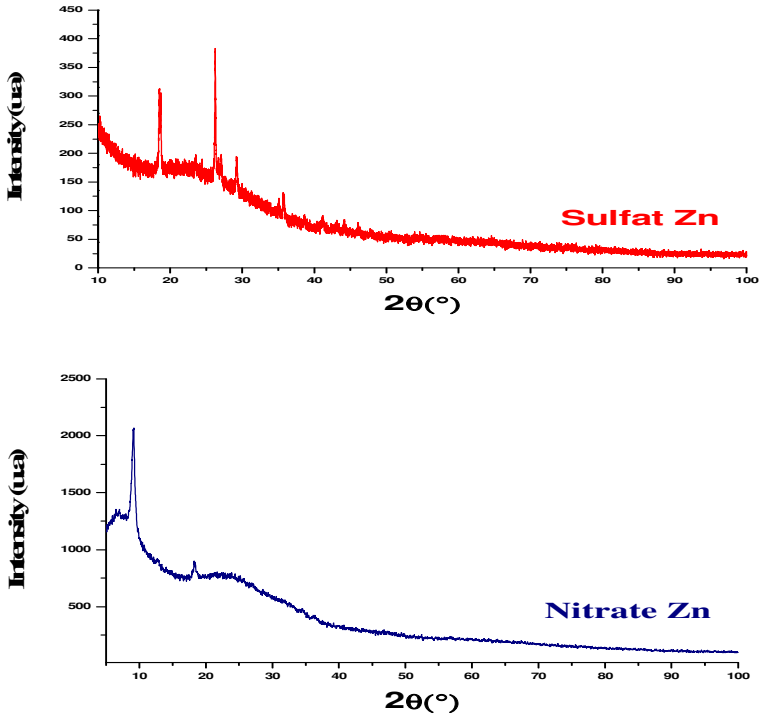


Fig.2 XRD patterns of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique.

3-2- Surface morphology of ZnO thin films:

The surface morphology of ZnO thin films have been investigated using Scanning Electron Microscopy (SEM) **Fig.3** shows typical surface morphology images of the ZnO films deposited with different precursor solution and their corresponding histograms of particle size distribution revealed that the films have a rough appearance, granular surface, suggesting that the films prepared by spray can be used for photovoltaic applications. Moreover, as we can see the film morphology depends strongly on the nature of the used precursor.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

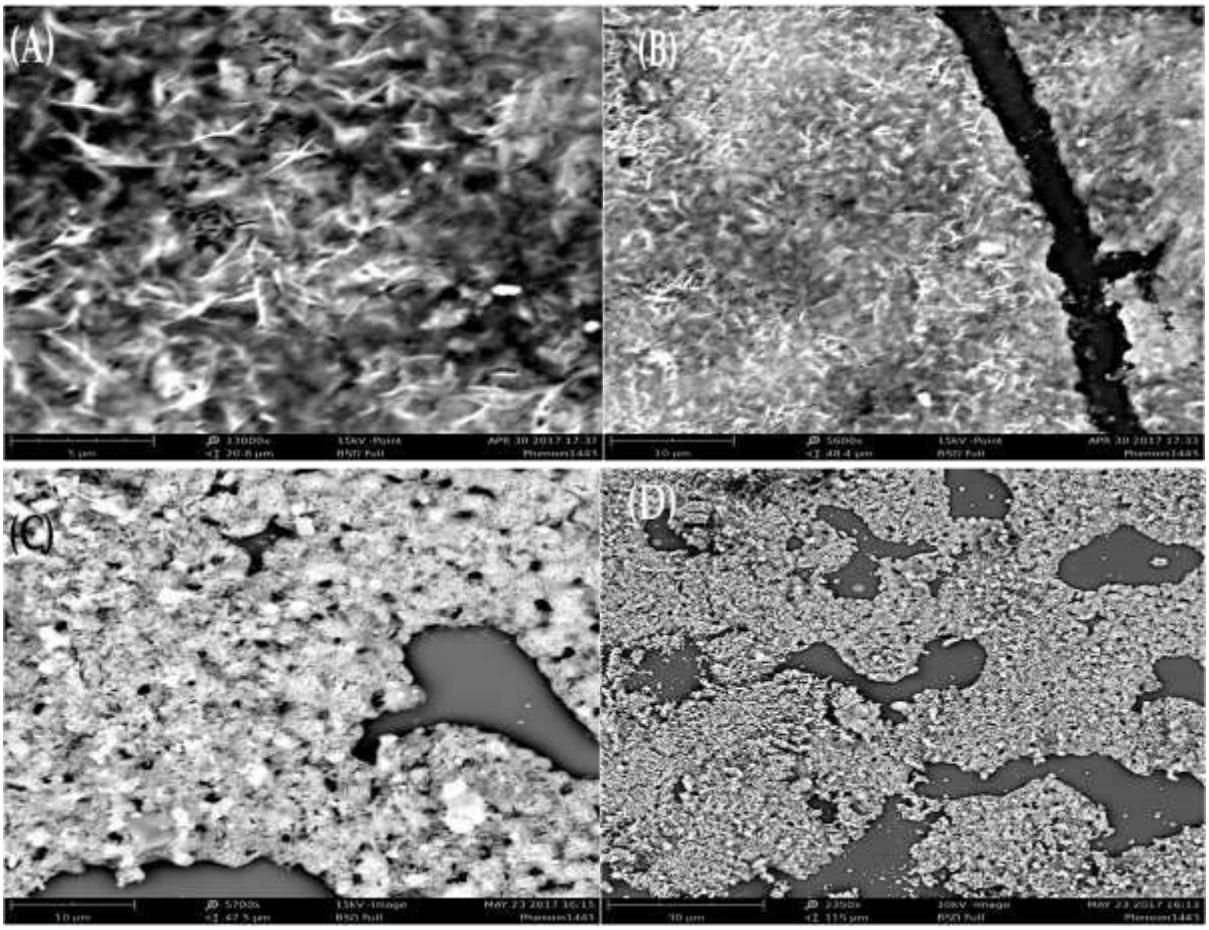


Fig.3 Micrographs of ZnO thin films sprayed at 350°C on glass substrats from zinc nitrate(A)(B), zinc sulfate(C)(D)

3-3- Optical properties of ZnO thin films:

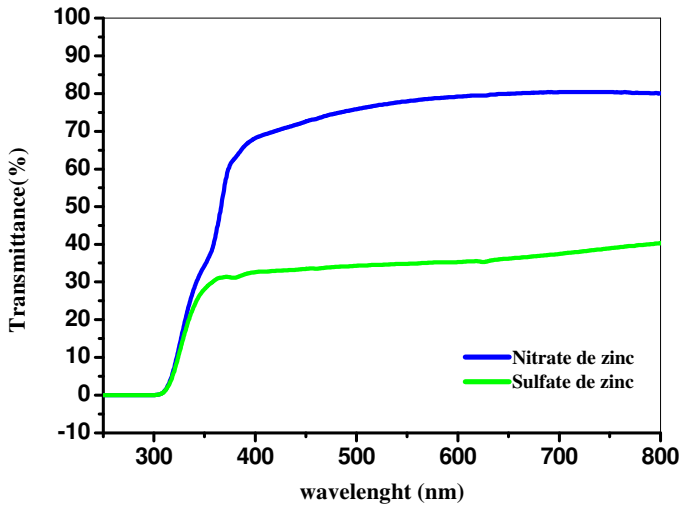


Fig.4 UV Transmission of ZnO thin films with different sources

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

The optical transmission spectra of prepared thin film samples have been investigated using UV–vis spectrophotometer at wavelength range 300–800 nm.

Fig.4 shows (a) the optical transmittance as a function of wavelength.

The transmittance efficiency was gradually increased by increasing wavelength range from 300 to 800 nm shown that the thin layers obtained are transparent.

Transmittance of ZnO (Nitrate) and ZnO (Sulfate) thin films is 75% and 40% respectively.

4- Conclusion:

The results of this study revealed that ZnO films have been successfully prepared by spray pyrolysis method. The microstructure of ZnO were characterized by XRD patterns and SEM image. The XRD patterns of these exhibit excellent crystalline structure with the preferential orientation of (0 0 2). The SEM images indicate that the films have a rough appearance, which suggests that the prepared films can be used for photovoltaic applications. Optical characterizations in the visible region of (400 to 800) nm have shown that the thin layers obtained are transparent, particularly the thin layer obtained from a source of zinc nitrate is more transparent (about 75%).

Otherwise, we observed that the ZnO films prepared by spray, whatever the starting solution are transparent and have a rough appearance on the surface which suggests that our elaboration method makes it possible to obtain ZnO films which find their applications in photovoltaic conversion by integrating them as a front layer in solar cells.

5- References:

1-Aykut Nalbant, Özlem Ertek, Ibrahim Okur. *(2013) , Producing CuO and ZnO composite thin films using the spin coating method on microscope glasses, Materials Science and Engineering B 178, 368–374.*

2- L.Liu, Z. Liu, Y.Yang, M. Geng, Y.Zou, M. B.Shahzad, Y.Dai, Yang Q. *(2018), Photocatalytic properties of Fe-doped ZnO electrospun nanofibers , Ceramics International 44 ,19998–20005.*

3- M. A. Mahadik, S. S. Shinde, Y. M. Hunge, V. S. Mohite, S. S. Kumbhar, A. V. Moholkar, K. Y. Rajpure, C. H.Bhosale.*(2014), UV assisted photoelectrocatalytic oxidation of pthalic acid using spray deposited Al doped Zinc oxide thin films, Jounal of Alloys and Compounds 611, 446-451.*

4- B.Vutukuri, G.K.Mani, P. Shankar, J.B.B. Rayappan. *(2015), Thickness Dependent Room Temperature Sensing Properties of Spray Pyrolysis Deposited Nanostructured ZnO Thin Films, Nanosci. Nanotechnol. Lett., Vol. 7, 1–7.*

5- Bari et al. *(2014), Spray Pyrolised Prepared CuO–ZnO Nanocomposites Thin Films for Ethanol Sensor. Materials Focus, Vol. 3, 119–124.*

6- S. Ben Ameur et al. *(2019), Enhanced photocatalytic activity against crystal violet dye of Co and In doped ZnO thin films grown on PEI flexible substrate under UV and sunlight irradiations. Heliyon 5 e01912.*

7- Altın et al. *(2012), ZnO and ZnS microrods coated on glass and photocatalytic activity Applied Surface Science 258 , 4861–4865.*

8- P. Peerakiatkhajohn , T. Butburee , J.H. Sul, S. Thaweesak, J.H. Yun.*(2021), Efficient and Rapid Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Dye Using Al/ZnO Nanoparticles, Nanomaterials, 11, 1059.*

9- A. M. Al-Diabat, N. M. Ahmed, M.R. Hashim, M.A. Almessiere. *(2019), Growth of ZnS Thin Films using Chemical Spray Pyrolysis Technique, Materials Today: Proceedings 17 , 912–920.*

10- Y. Bouznit, A. Henni. *(2020), Enhanced photoelectrochemical performance of Al-doped ZnO thin films prepared by co-spray technique, Materials Science in Semiconductor Processing 118, 105208.*

11.- **M. Lamri Zeggar, F. Bourfaa, A. Adjimi, F. Boutbakh, M. S. Aida, N. Attaf**. *(2015), CuO Thin Films Deposition by Spray Pyrolysis: Influence of Precursor Solution Properties, International Journal of Mathematical, Computational, Physical, Electrical and Computer Engineering Vol:9, No:10.*

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

APPLICATION D'UNE METHODE D'ANALYSE DES RISQUES SUR UN PROCEDE CHIMIQUE

Leila BOUCERREDJ
Département de Génie Electrique, Facultés des sciences et de la technologie,
Université 08 Mai 1945, B. P 401 Guelma – 24000. Algérie
Laboratoire Problèmes Inverses, Modélisation, Information et Systèmes
E-mail : l_boucerredj@yahoo.fr.

Résumé:
La maîtrise des risques est maintenant une exigence sociétale majeure, pour augmenter la sécurité des procédés chimiques. La sécurité des procédés chimiques se concentre sur la prévention des incidents et des accidents lors de la phase de fonctionnement dans l'industrie chimique. Ce travail propose une méthodologie d'analyse des risques et l'appréciation des conséquences, qui a conduit au passage d'une évaluation qualitative à une causalité probabiliste (évaluation quantitative). Elle est basée sur la méthode des Arbres de Défaillance (AdD), cette technique d'ingénierie est très utilisée dans les études de sécurité dans les procédés chimiques afin de prévenir ces événements accidentels. Le principal avantage de l'analyse par arbre des défaillances est qu'elle permet d'identifier les successions et les combinaisons d'événements qui conduisent des événements de base jusqu'à l'événement indésirable retenu. L'objectif principal étant de déterminer les causes réelles qui ont conduit le système à l'état critique dangereux (les causes d'accidents qui se sont produits).

Mots clés: Risques chimiques, sécurité des procédés, sûreté de fonctionnement des procédés chimique, méthodes d'analyse des risques, arbre de défaillance.

Introduction:

La maîtrise des risques technologiques et industriels est maintenant une exigence sociétale majeure. En effet à la suite de l'accident AZF à Toulouse, un foisonnement de protocoles et d'applications réglementaires a induit une évolution de la conception du danger et de la notion de risque, qui a conduit au passage d'une évaluation déterministe à une causalité probabiliste. La sécurité des procédés chimiques vise à fournir les outils permettant d'appréhender l'analyse du risque et l'appréciation des conséquences (André Laurent 2011).
Le rôle de l'analyse des risques est d'identifier les sources et le degré de risque pouvant causer des dommages à l'homme, à l'environnement ou aux biens, et d'ajouter des mesures préventives appropriées pour éliminer ou maîtriser ces risques.

La sécurité des procédés chimiques vise à fournir les outils permettant d'appréhender l'analyse du risque et l'appréciation des conséquences.

Pour éviter le risque et le potentiel de danger, il faux appliqué une méthode qui permet d'analyser et de prévenir le danger avant sont apparition. Il y a plusieurs méthodes d'analyse de risque parmi ces méthodes, on a choisi la méthode des arbres de défaillance dynamique pour l'évaluation des risques, elle constitue le préalable de toute démarche de prévention des risques chimiques. Cette méthode mis en évidence les interactions entre différents composants du système nécessaires à l'occurrence d'une situation critique dangereux, d'identifier les actions de prévention pour diminuer des risques élevés.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Afin de réduire le risque d'un système, plusieurs outils de gestion des risques sont utilisés afin d'aboutir à un bon résultat (Baklouti A. (2020). A titre d'exemple, on cite les outils suivants:

- La prévention qui permet la réduction de la probabilité de l'occurrence d'un risque;
- Les actions correctives qui permettent l'allégement des conséquences du risque lorsqu'il se produit ;
- La diversification qui consiste à scinder le risque en plusieurs risques indépendants afin d'amortir les effets du risque initial.

Problematic:

Les produits chimiques présentent des dangers pour les personnes, les installations ou l'environnement, ces dangers doivent être pris en compte dans le cadre d'une même démarche de prévention des risques chimiques. Pour les caractériser, il faut combiner tous les situations dangereuses pour trouver les scénarios critiques qui mènent le système à l'état critique dangereux.

La méthode des arbres de défaillance dynamique répond à toutes ces exigences, elle permet de mettre en évidence les interactions entre différents composants du système susceptibles d'être à l'origine d'un scénario redouté, d'identifier les actions de prévention pour diminuer des risques élevés. Par contre la méthode des arbres de défaillance classique (Khalfaoui S. 2003), ne fait intervenir que les états (défaillants ou en bon fonctionnement) des composants nécessaires à l'occurrence d'une situation critique.

Matériels et méthodes:

La méthode des arbres de défaillance est la plus utilisée pour analyser les risques et pour l'identification des situations redoutées (état critique). Elle donne une représentation des causes de défaillance et de leurs combinaisons (conduisant à une situation critique) dans notre travail l'outil de modélisation pour l'analyse de risque est le logiciel SimTree (Cadiot J., Thomas P., SimTree).

1. Aalgorithme de construction d'un AdD

L'arbre des défaillances (AdD), représente graphiquement les combinaisons d'événements qui conduisent à la réalisation d'un événement redouté. La recherche des causes immédiates nécessaires et suffisantes (INS) son la base de la construction de l'AdD, afin de sélectionner les événements intermédiaires. Chaque niveau de l'arbre est constitué d'événements générés à partir des événements de niveau inférieur par l'intermédiaire d'opérateurs logiques. Ce processus déductif est poursuivi jusqu'à l'obtention des événements indépendants et élémentaires. Ces événements élémentaires peuvent être des pannes, des erreurs humaines, des perturbations, des produits chimiques, etc.…

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

L'algorithme de construction d'un AdD peut se synthétiser de la façon suivante (Fig.1) :

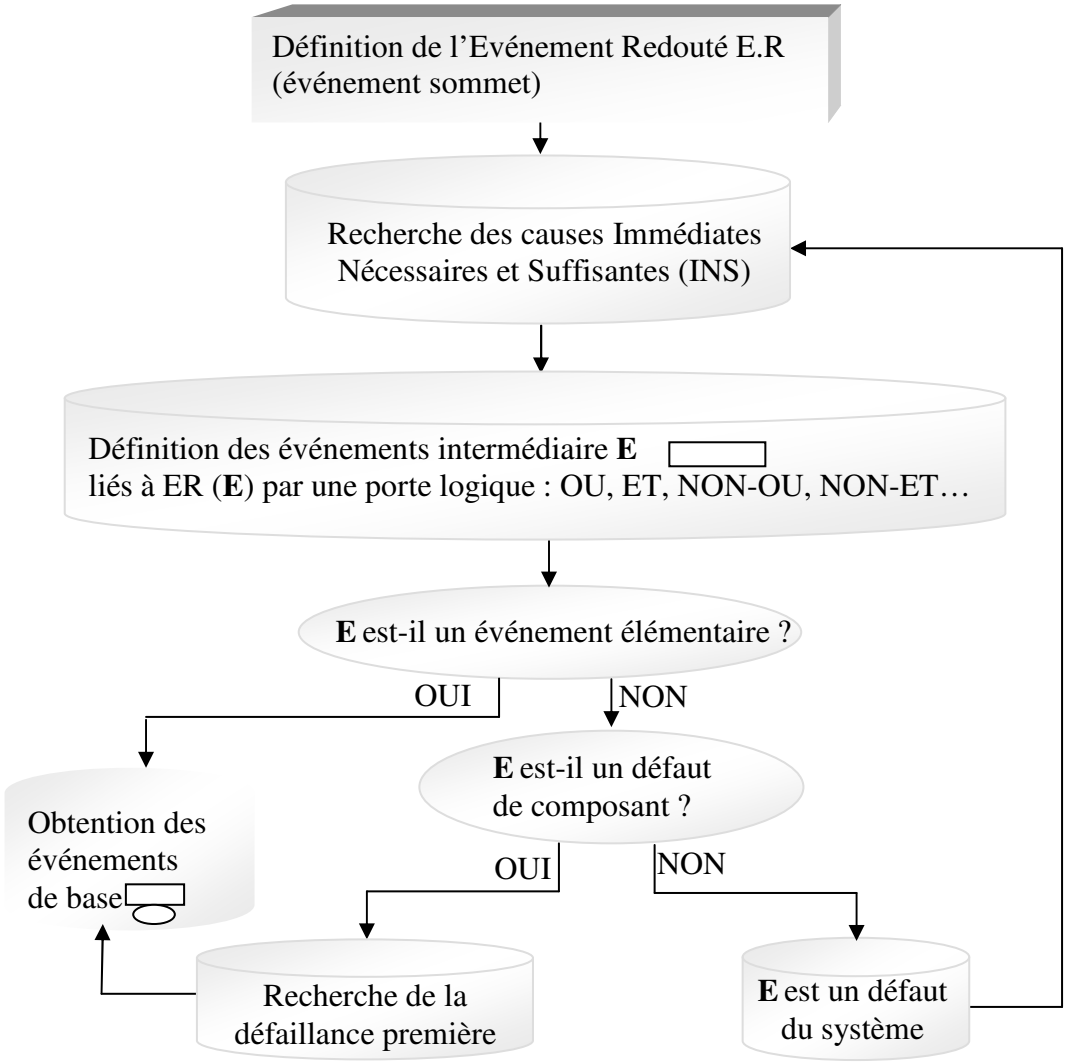


Fig1. Algorithme de construction d'un AdD.

La méthode des arbres de défaillances, est basée sur la notion des coupes minimales, une coupe est une combinaison ou un sous-ensemble d'événements pouvant conduire à l'événement indésirable ou redouté qui entraîne la panne du système. Une coupe minimale est une coupe ne contenant aucune autre coupe. Ainsi, plus l'ordre d'une coupe minimale est petit, plus l'occurrence de l'événement final suivant ce chemin critique peut paraître probable. La recherche des coupes minimales est un outil clef dans l'étude de la sécurité des procédés chimiques.

En effet, elle permet d'un point de vue qualitatif:

- d'identifier les points faibles du système,
- de repérer les redondances inutiles,
- d'évaluer l'influence d'un élément.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

L'analyse qualitative de l'arbre vise à examiner dans quelle partie du système une défaillance correspondant à un événement de base peut se propager dans l'enchaînement des causes jusqu'à l'événement final.

L'analyse quantitative de l'arbre de défaillance vise à estimer, à partir des probabilités d'occurrence des événements de base, la probabilité d'occurrence de l'événement finale ainsi que les événements intermédiaire.

2. Cas d'application

Soit le système de la figure 2 (Fig.2) destiné à réguler le niveau d'un produit chimique dans une cuve. Il se compose de deux vannes (V1 et V2) et de 2 détecteurs de niveau (DH et DTH). Les détecteurs ont un taux de défaillance $\lambda = 0.5\ 10^{-3}\ h^{-1}$, les rendant insensible à un niveau haut. Les vannes ont un taux de défaillance $\lambda = 0.5\ 10^{-3}\ h^{-1}$, les faisant passer (ou rester) dans un état ouvert.

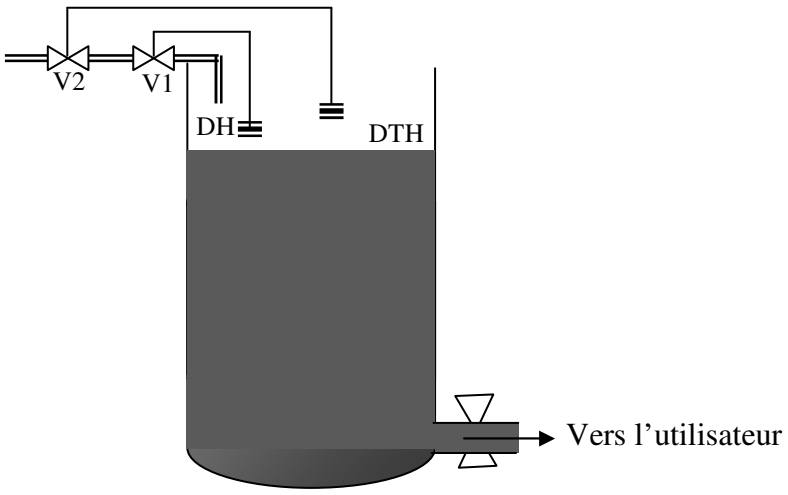


Fig2. Régulation de niveau d'un produit chimique dans un cuve.

L'arbre de défaillance du cas d'application est représenté par la figure 3, la construction et le traitement de l'arbre de défaillance (Fig.3) et réalisée par le logiciel SimTree (Cadiot J., Thomas P. SimTree).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

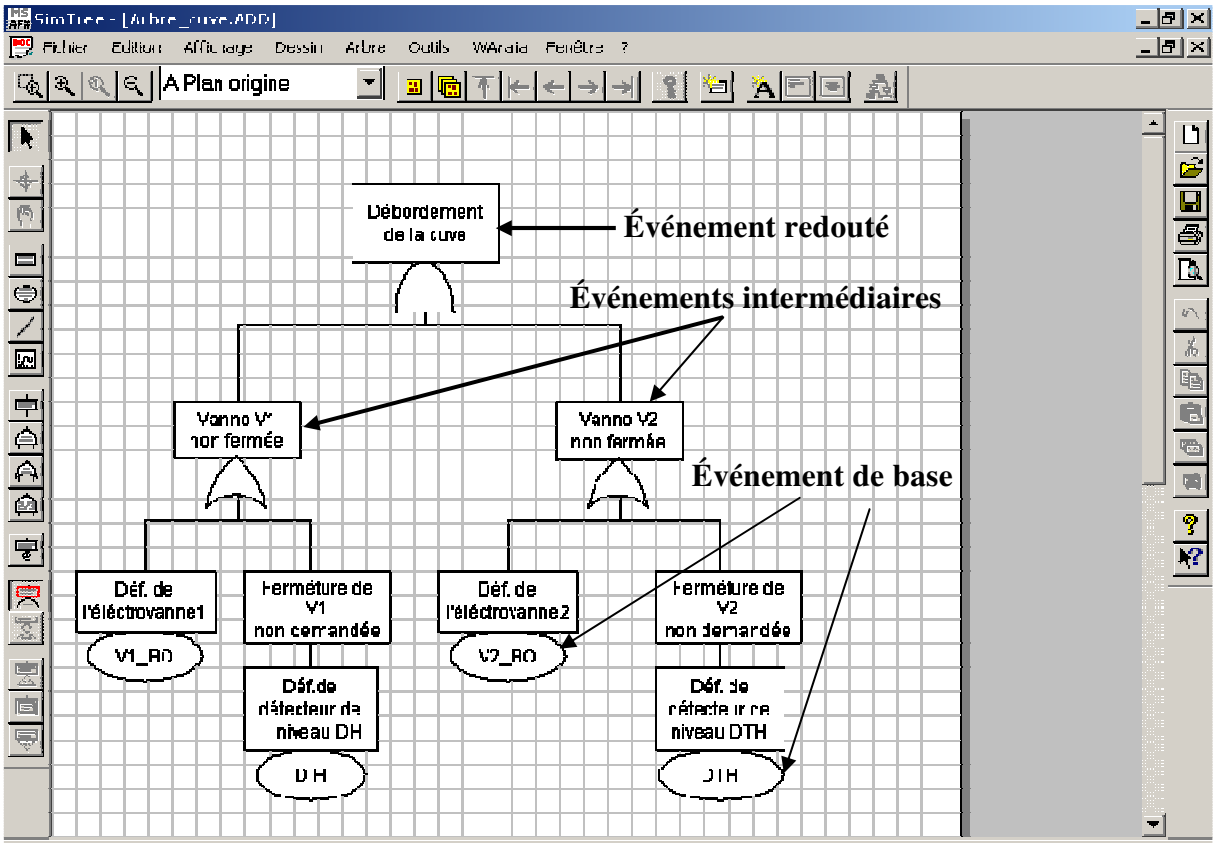


Fig3. Arbre de défaillance du cas d'application.

Résultats et discussions:

La phase qualitative de la méthode des AdD mène à l'expression logique caractérisant l'événement critique redouté. Dans le cas du cas d'étude (Fig.2), l'expression logique associée au débordement de la cuve (l'ensemble des coupes minimales menant à l'événement redouté c'est l'ensemble des situations dangereuses impliquant le débordement de la cuve qui contient le liquide chimique) décrit par l'arbre de défaillance de la figure 3, est définie par la relation suivante :

$$\overline{S} = (\overline{V1} + \overline{DH}) \ (\overline{V2} + \overline{DTH})$$
$$\overline{S} = \overline{V1}\ \overline{V2} + \overline{V1}\ \overline{DH} + \overline{V2}\,\overline{DH} + \overline{V2}\,\overline{DTH}$$

On remarque qu'il y a 4 coupes minimales d'ordre 2 (analyse qualitative). C'est la plus petite combinaison qui mène le système à l'état critique dangereux.

La probabilité d'occurrence de l'événement redouté (S), est calculée à partir des taux de défaillance associés aux événements de base ou élémentaires. A partir de l'arbre de défaillance précédant (Fig.3), à 100h, la probabilité est de $3.28585.10^{-2}$ (analyse qualitative).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Conclusion:

La méthode des arbres de défaillance à pour objectif de déterminer les causes entraînant l'apparition de l'événement redouté critique à partir d'un état de bon fonctionnement jusqu'à l'occurrence de l'événement redouté en question. Elle permet de regrouper l'ensemble des combinaisons de défaillances menant à cet état sur un seul graphe (analyse qualitative). Elle est largement utilisée dans les études de la sûreté de fonctionnement et l'analyse des risques car elle caractérise de façon claire les liens de dépendance entre les composants du système pour l'identification des situations critique dangereux. Elle donne une représentation des causes de défaillance et de leurs combinaisons pour analyser le risque des procédés chimiques.

L'analyse quantitative par l'arbre de défaillance permet de calculer la probabilité d'occurrence de scénario critique basée sur des taux de défaillance dépendants du temps, pour mesurer la gravité du risque du système chimique. Ceci met en évidence les points faibles du système dès sa conception et utilisation.

À partir de l'analyse qualitative et quantitative de la méthode des arbres de défaillance on peut éviter les risques produits dans les procédés et les installations chimiques.

Références:

André Laurent (2011), *Sécurité des procédés chimiques : connaissances de base et méthodes d'analyse de risqué*, Paris : Tec & Doc, LAVOISIER, pp.608, 2011.

Anis Baklouti (2020), *Prise en compte de la sûreté de fonctionnement lors du choix d'architectures des systèmes complexes,* HAL Id: tel-02881403.

Baklouti A. (2020), *Prise en compte de la sûreté de fonctionnement lors du choix d'architectures des systèmes complexes,* Université Paris-Saclay; France. 2020.

Cadiot J., Thomas P. , LADS-IUT ''A'' -33405 Talence Cedex- France, SimTree.www-hs.iuta,u-bordeaux.fr.

Khalfaoui S. (2003), *Méthode de recherche des scénarios redoutés pour l'évaluation de la sûreté de* fonctionnement des systèmes mécatroniques du monde automobile, Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 26 septembre 2003.

Risques chimiques (2021), Santé et sécurité autravail. inrs. 2021.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

MODELISATION ET SIMULATION D'UN SYSTEME PHOTOVOLTAÏQUE PAR LA COMMANDE MPPT

Leila BOUCERREDJ
Département de Génie Electrique, Facultés des sciences et de la technologie,
Université 08 Mai 1945, B. P 401 Guelma – 24000. Algérie
Laboratoire Problèmes Inverses, Modélisation, Information et Systèmes
E-mail : l_boucerredj@yahoo.fr.

Résumé:
L'énergie solaire photovoltaïque provient de la transformation directe d'une partie du rayonnement solaire en énergie électrique. Cette conversion d'énergie s'effectue par le biais d'une cellule dite photovoltaïque (PV) basée sur un phénomène physique appelé effet photovoltaïque qui consiste à produire une force électromotrice lorsque la surface de cette cellule est exposée à la lumière. La tension générée peut varier en fonction du matériau utilisé dans la fabrication de la cellule. L'association de plusieurs cellules PV donnent lieu à un générateur photovoltaïque (GPV), un GPV peut fonctionner dans une large gamme de tension et de courant de sortie, mais il ne peut délivrer une puissance maximale que pour des valeurs particulières du courant et de la tension. En effet la caractéristique I(V) du générateur dépend de l'éclairement solaire et de la température. Ces variations climatiques entraînent la fluctuation du point de puissance maximale. Dans ce contexte, de nombreux chercheurs se sont attachés à inventer des commandes permettant de récupérer toujours le maximum d'énergie. Ces commandes sont, connus sous le nom de MPPT (Maximum Power Point Tracking). Pour cela notre travail concerne la modélisation et la simulation d'un système photovoltaïque par la commande MPPT qui assurant la poursuite de la puissance maximale fournie par le générateur photovoltaïque.

Mots clés: Energie renouvelable photovoltaïque, Champ photovoltaïque, générateur photovoltaïque, Commande MPPT, Matlab /Simulink.

Introduction:

La cellule photovoltaïque (PV) est le plus petit élément d'une installation photovoltaïque. Elle est composée de matériaux semi-conducteurs et transforme directement l'énergie lumineuse en énergie électrique (Vighetti S. (2010)). Le fonctionnement de la cellule PV est basé sur un phénomène physique appelé l'effet photovoltaïque. La figure 1, illustre la coupe d'une cellule PV (Vighetti S. (2010)).

La cellule PV est composée de deux différentes couches. La couche supérieure est dopée N et la couche inférieure est dopée P créant ainsi une jonction PN. Cette jonction PN crée une barrière de potentiel. Lorsque les grains de lumière (les photons) heurtent la surface de ce matériau, ils transfèrent leur énergie aux atomes de la matière. Ce gain d'énergie libère des électrons de ces atomes, créant des trous et des électrons. Ceci engendre donc une différence de potentiel entre les deux couches. Cette différence de potentiel crée un champ E qui draine les porteurs libres vers les contacts métalliques des régions P et N. Il en résulte alors un courant électrique (I) et une différence de potentiel (V) dans la cellule PV (Ghamrawi A. (2018)).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

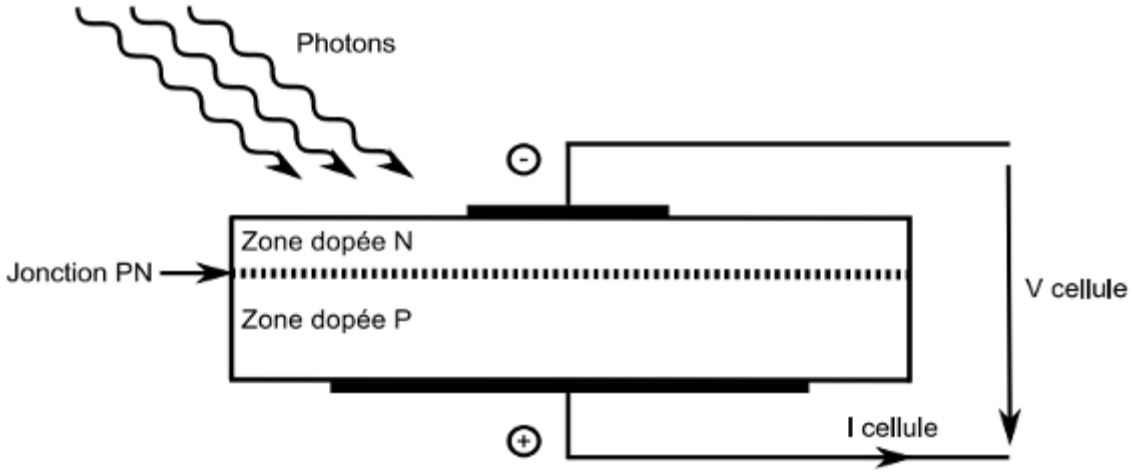


Fig1. Coupe transversale d'une cellule PV.

L'avantage essentiel des dispositifs photovoltaïques c'est qu'ils ne contiennent pas de fluides, de substances corrosives ni de pièces mobiles (Ghamrawi A., (2018)). Ainsi, les coûts de maintenance sont réduits et rendent cette technologie durable, fiable et totalement silencieuse (Labouret A, Cumunel P, Braun JP, Faraggi B, (2010)), (Labouret A, Villoz M et al. (2003)).

L'énergie solaire photovoltaïque est l'une des sources d'énergie renouvelables les plus importantes, les plus fiables et les plus répandues. Cependant, la propagation des systèmes photovoltaïques est limitée par les défis liés à la faible efficacité et aux performances de ces systèmes compte tenu du changement des conditions météorologiques environnantes (Aouchiche N., (2020)). Où l'énergie électrique générée par les capteurs solaires photovoltaïques est affectée par le changement de l'intensité du rayonnement solaire tombant sur celui-ci, le changement de la température de l'air ambiant et les perturbations de la charge qui y est connectée. Ceci affaiblit la productivité de l'énergie électrique de ces systèmes photovoltaïques en raison de la perte d'énergie. Cela nécessite également une augmentation du nombre de capteurs nécessaires pour couvrir les besoins énergétiques de la charge, en particulier dans des conditions de faible intensité de rayonnement solaire, ce qui augmente finalement la complexité et le coût économique des systèmes photovoltaïques. Pour surmonter et réduire autant que possible ces défis, l'utilisation de contrôleurs de suivi de point de puissance maximale pour les systèmes photovoltaïques est la solution idéale (Miron C., 2018), pour obtenir la puissance maximale de ces systèmes. Ce qui permet d'améliorer l'efficacité de ces systèmes en utilisant un contrôleur qui suit le point de puissance maximum (Maximum Power Point Tracking, MPPT), et cela se traduira par un bénéfice optimal de l'énergie solaire disponible et ainsi réduire les pertes d'énergie inutilisées en l'absence du système de contrôle.

Problématique:

Les panneaux solaires photovoltaïque, bien qu'ils soient de plus en plus performants, peut fonctionner dans une large gamme de tension et de courant de sortie, mais il ne peut délivrer une puissance maximale que pour des valeurs particulières du courant et de la tension (rendements faibles), c'est pourquoi il faut exploiter le maximum de puissance qu'ils peuvent

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

générer en réduisant au maximum les pertes d'énergie (voir Fig.2). Une caractéristique importante de ces panneaux PV est la puissance maximale disponible qui est fournie seulement en un seul point de fonctionnement appelé Point de Puissance Maximale (en anglais "Maximum Power Point" MPP) , défini par une tension et courant donnés. Ce point est le point de fonctionnement optimal pour lequel le module PV opère à sa puissance maximale. Ce point se déplace en fonction des conditions météorologiques (éclairement, température, etc.) ainsi que des variations de la charge. Pour extraire le maximum de puissance nécessite donc un algorithme de poursuite de ce point qu'on appelle «Maximum Power Point Tracking » MPPT. Dans ce contexte, de nombreux chercheurs (Ramond A., (2011), Aouchiche N., (2020), Miron C., (2018)) se sont attachés à inventer des commandes permettant de récupérer toujours le maximum d'énergie. La commande perturbation et observation (P&O), est considérée comme l'une des techniques MPP les plus utilisée en raison de sa facilité de mise en œuvre, dans ce travail on a dévelepée un algorithme associé à une commande MPPT de type P&O basé sur la variation automatique du rapport cyclique α. Cette technique crée une perturbation sur la tension de fonctionnement du système PV et surveiller l'effet de cette perturbation sur le changement de la puissance à la sortie du du système PV. La commande MPPT utilisé donc pour forcer le panneau PV à fonctionner au point MPP, et délivré donc sa puissance maximale.

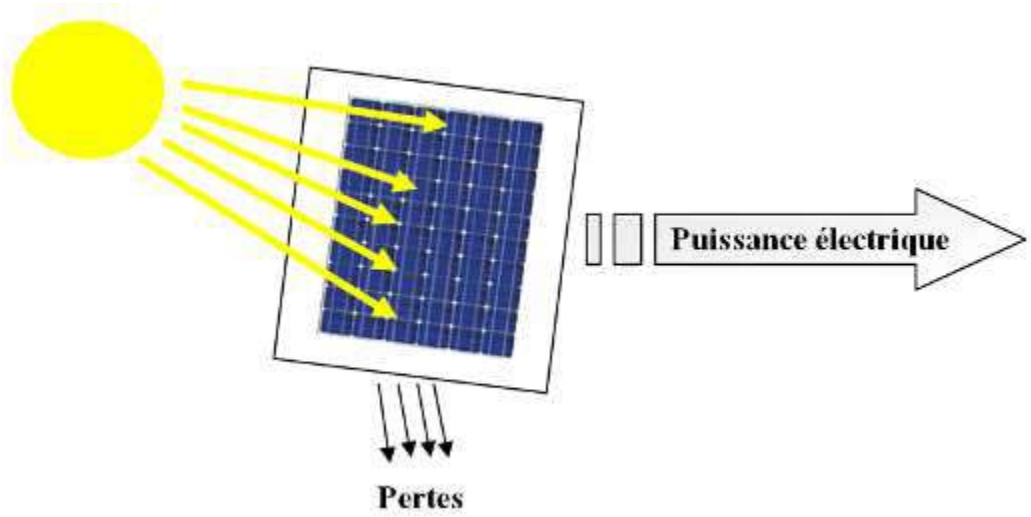


Fig2. Pertes d'énergie solaire.

L'objectif de ce travail est l'étude de l'influence de l'éclairement et la température sur un module PV composé de 12 module en séries et 8 en parallèles. la simulation du système PV est réalisé sous le logiciel Matlab/Simulink pour voir le fonctionnement de la celulle PV et vérifié la commande MPPT basé sur l'algorithme P&O.

Matériels et méthodes:

1. Principe de la commande MPPT basé sur l'algorithme P&O.

Le principe de la commande perturbation et observation (P&O), est basé sur la variation automatique du rapport cyclique α en l'amenant à la valeur optimale de manière à

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

maximiser la puissance délivrée par le panneau PV jusqu'à se placer sur le MPP. La Fig.3, représente l'algorithme associé à une commande MPPT de type P&O avec α rapport cyclique et Δα perturbation, où l'évolution de la puissance est analysée après chaque perturbation de tension. Pour ce type de commande, deux capteurs (courant et tension du générateur GPV) sont nécessaires pour déterminer la puissance du module PV à chaque instant.

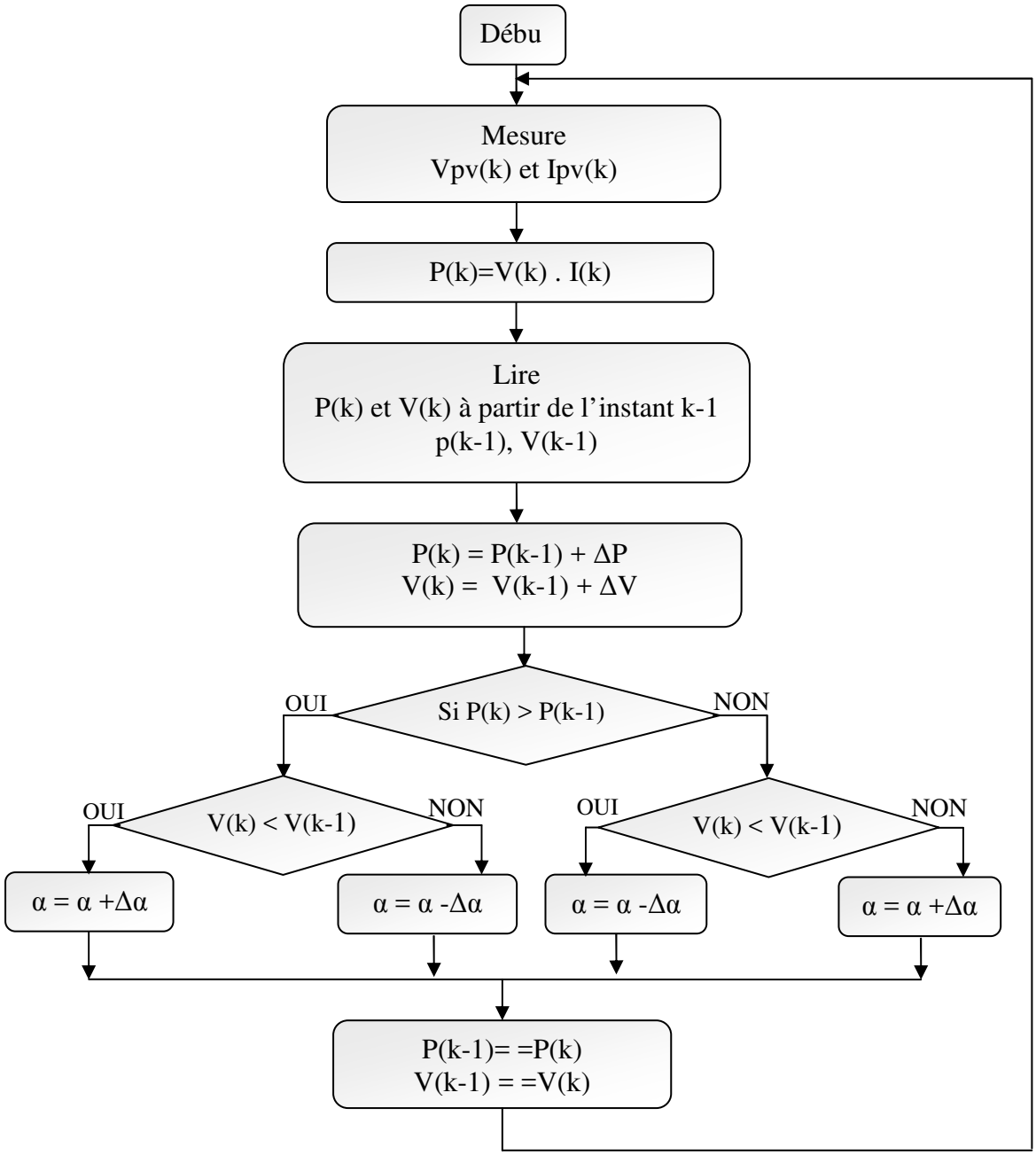


Fig3. Algorithme MPPT basé sur la commande P&O.

2. Modélisation d'une cellule photovoltaïque

La conversion photovoltaïque est la transformation directe de l'énergie du rayonnement solaire en énergie électrique, sous forme de courant continu directement

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

utilisable. Le générateur photovoltaïque (GPV), est un ensemble de modules connectés série/parallèle afin d'obtenir une puissance et une tension désirées qui à une caractéristique statique courant tension (I-V) non linéaire et présente un point de puissance maximale (PPM). Cette caractéristique dépend du niveau d'éclairement et de la tension de la cellule.

2.1 Cas d'une cellule idéale

Dans le cas idéal, la cellule d'une jonction PN soumise à l'éclairement photovoltaïque connectée à une charge peut être schématisée par un générateur de courant photodiode Iph en parallèle avec une diode délivrant un courant Id. La Fig.4 illustre le circuit électrique équivalent à la cellule solaire idéale (Angel Cid Pastor, 2006).

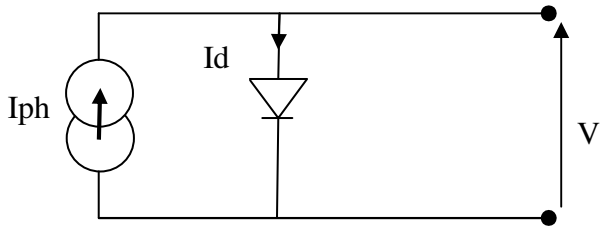


Fig4. Circuit électrique équivalent au modèle à une diode.

Les équations retenues de ce modèle sont:

$$I_{pv} = I_{ph} - I_d$$

Le courant Iph est assimilé au courant de court-circuit obtenu en court ci cuitant la charge Isc avec Vpv= 0.

$$I_{ph} = I_{sc} = \frac{E}{E_{ref}}$$

Avec:

E: L'éclairement absorbé par la cellule
Eref: L'éclairement de référence (1000 W/m^2)

$$I_d = I_0\left(e^{\frac{vd}{vt}} - 1\right)$$

I_0 : Courant de saturation inverse de la diode [A]

$$V_t = \frac{NKT}{q}$$

V_t : Tension thermique [V]
N : Facteur d'idéalité de la photopile
K : Constant de Boltzmann (1.38.10^{-23}J/K)
q : Charge de l'électron (1.6. 10^{-19}C)

2.2 Cas d'une cellule réelle

La performance d'une cellule solaire (voir Fig.5), est limitée par l'influence de deux phénomènes physiques assimilables à deux résistances R_s et R_{sh} (Bencherif M. 2014).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

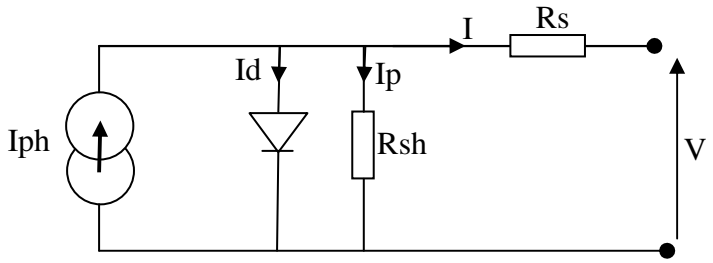


Fig5. Circuit électrique équivalent d'une cellule réelle.

R_s : Résistance série, due essentiellement aux pertes par effets Joule à travers les grilles de collectes et la résistance propre des semi-conducteurs, ainsi qu'aux mauvais contactes (Semi - conducteur, électrodes).

R_{sh} : Résistance parallèle, dite « Shunt », provient des pertes par recombinaisons dues essentiellement à l'épaisseur, aux effets de surface, ainsi qu'au non idéalité de la jonction PN (Bencherif M. 2014).

Le courant de sortie d'une cellule photovoltaïque se met sous la forme mathématique suivante:

$$I = I_{ph} - I_s\left(\exp\left(\frac{q(V+R_sI)}{AkT}\right) - 1\right) - \frac{V+R_sI}{R_{sh}}$$

Où :

I_{ph} : le courant photonique de la diode (A).

I_s : le courant de saturation inverse de la diode (A).

q : la charge de l'électron(1.603×10^{-19}C)

A : le facteur d'idéalité de la diode dépendant de sa technologie (matériau) est compris généralement entre 1 et 2.

K : la constante de Boltzmann (1.38×10^{-23})

Le courant I_{ph} varie avec la température suivant l'équation ci-dessous :

$$I_{ph} = \frac{G}{G_{ref}}(I_{sc} + a_i(T\text{-}T_{ref}))$$

Où:

I_{sc} : le courant de court circuit standard (aux conditions standards)

T_{ref} : la température de référence (298,15 K)

a_i : le coefficient de température du courant du court circuit (A/K)

E_{ref} : l'éclairement référence (1000W/$m2$)

E : l'éclairement (Watt)

Le courant de saturation Is varie avec la température selon l'équation suivante:

$$I_s = \frac{I_{sc}+a_v(T-T_{ref})}{\exp\left(\frac{V_{oc}+a_v(T-T_{ref})}{AkT}\right)-1}$$

V_{oc} : la tension en circuit ouvert de la cellule (V)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

a_v : le coefficient de température de la tension en circuit ouvert (V/K)

Le courant de sortie (I) d'un panneau PV constitué de N cellules montées en parallèle est donné par l'équation suivante :

$$I = I_{ph} - I_s\left(\exp\left(\frac{q(V_m+R_sI)}{NAkT}\right)-1\right) - \frac{V_m+R_sI}{R_{sh}}$$

La puissance P délivrée par le panneau PV est le produit V_m.I (W).

3. Application

Le travail de modélisation et de simulation sous le logiciel MATLAB-SIMULINK exposés dans ce papier concerne un système photovoltaïque composé de 12 modules en série et 8 en parallèles représenté sur la Fig.6.

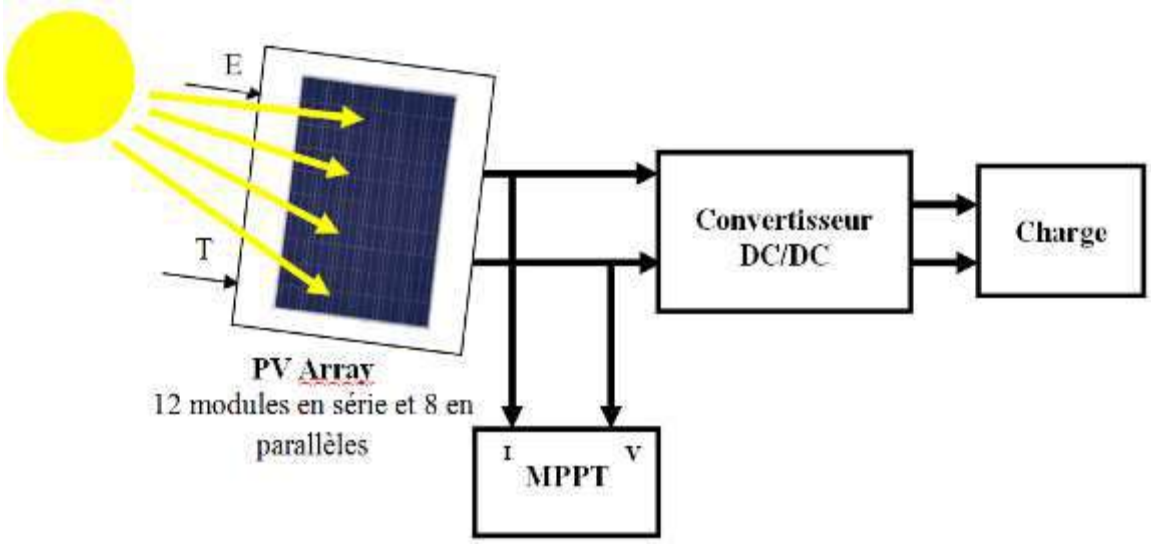


Fig6. Chaine de conversion photovoltaïque.

Le modèle donne la possibilité de connaitre le comportement du module photovoltaïque pour différents valeurs d'éclairement (E), et différents valeurs de température (T).

Le prochain paragraphe consacré à l'étude des caractéristiques (tension-courant) et (tension-puissance) en fonction de l'influence de l'éclairement (E) et la température (T) sur le module photovoltaïque sous le logiciel Matlab/Simulink.

Résultats et discussions:

Les résultats de simulation sur le module photovoltaïque sous le logiciel Matlab donnent les courbes caractéristiques suivantes:

La figure 7 montre des courbes courant-tension et puissance-tension (I-V et P-V) pour quatre valeurs d'éclairements E (100W/m^2, 200W/m^2, 400W/m^2, et 800W/m^2) avec une température constance de 25°C, alors que la figure 8 montre des courbes (I-V et P-V) pour différentes valeurs de température T (0°C, 20°C, 35°C, 45°C et 80°C) avec une éclairement constant de 1000W/m².

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

- Effets d'éclairements sur les caractéristiques I-V et P-V à T = 25°C

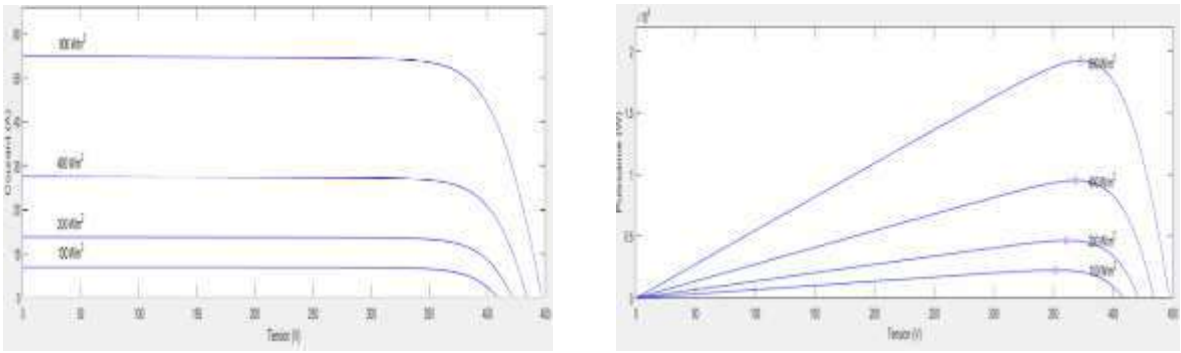


Fig7. Evolution de la caractéristiques I-V et P-V en fonction d'éclairement à T = 25°C

D'après la figure 7, on remarque quand l'éclairement croît pour une température constatnte (T=25°C), l'évolution de la caractéristiques I-V (voir Fig7) se déplace vers des valeurs croissantes, et la puissance maximale augmente au module PV (voir Fig7 évolution de la caractéristiques P-V).

- Effets de la température sur les caractéristiques I-V et P-V à E = 1000W/m².

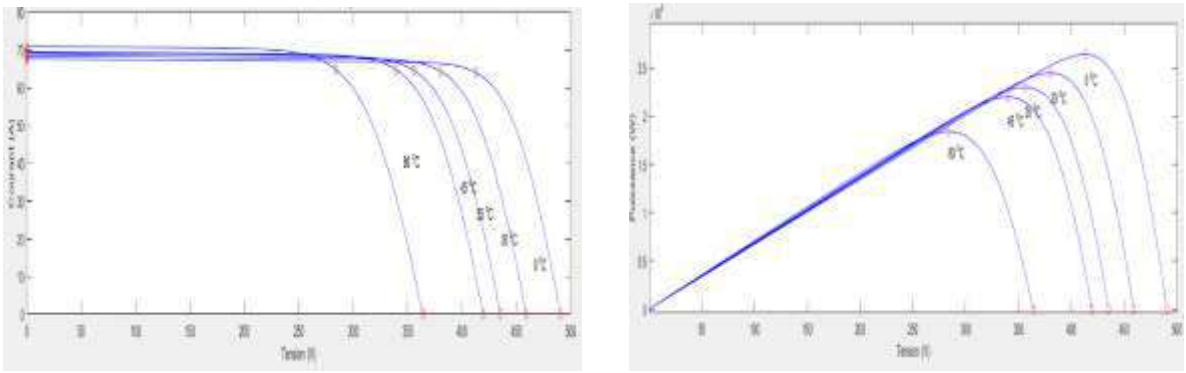


Fig8. Evolution de la caractéristiques I-V et P-V en fonction de la température à E = 1000W/m².

D'après la figure 8, on remarque quand la température croît à une éclairement constant (E = 1000W/m²), la tension du module diminue (voir Fig.8 courant = f (Tension)) et la conversion photovoltaïque est donc moins importante et plus la température augmente plus la puissance maximale diminue (voir Fig.8 puissance = f (Tension)).

Conclusion:

Dans ce travail nous avons simulé sous Matlab/Simulink la caractéristique (courante-tension) et (puissance-tension) d'un module PV. La simulation traite l'effet des variations de l'éclairement et la température sur la tension, le courant et la puissance aux sorties du panneau photovoltaïque.

Le principe de la commandes MPPT est d'effectuer une recherche du point de puissance maximal (MPP), Ce point est le point de fonctionnement optimal pour lequel le module PV opère à sa puissance maximale.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

La commandes MPPT contient généralement un algorithme qui donne le point de puissance maximale, où nous avons opté pour l'algorithme P&O (perturbation et observation) basé sur la variation automatique du rapport cyclique α, qui se caractérise par sa simplicité et sa facilité d'implémentation et qui assurant la poursuite de la puissance maximale fournie par le générateur photovoltaïque.

Référence:

Angel Cid Pastor , (2006), *Conception et réalisation de modules photovoltaïques électroniques.* Thèse de Doctorat, Docteur de l'Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 2006.

Bencherif M., (2014), *Modélisation de système énergétique photovoltaïque et éoliens intégration dans système hybride base tension*.Thèse de Doctorat en physique, Université de Abou BekrBelkaid-Tlemcen, 2014.

Ghamrawi A., (2018), *Optimisation et gestion des flux énergétiques d'un générateur solaire photovoltaïque*, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, Soutenue publiquement le 07/12/2018.

Labouret A, Cumunel P, Braun JP, Faraggi B, (2010), *Cellules solaires,* les bases de l'énergie photovoltaïque 4ème édition, 2010.

Labouret A, Villoz M et al. (2003), *Energie solaire photovoltaïque* (le manuel du professionnel), 2003.

Miron C., (2018), *Advanced control for renewable energy systems.*Thèse de Doctorat, Université politehnica (Bucarest), École doctorale Sciences pour l'ingénieur (Lille) , en partenariat avec Centre de recherche en informatique, Laboratoire de signal et automatique de Lille, Soutenue le 06-11-2018.

Ramond A., (2011), *Conception et réalisation d'une nouvelle architecture multi-entrées multi-sorties pour la gestion de micro puissance dans les systèmes autonomes*, Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Thèse de Doctorat, INSA de Toulouse, 2011. France.

Vighetti S., (2010), *Systèmes photovoltaïques raccordés au réseau : Choix et dimensionnement des étages de conversion*, Thèse de Doctorat, Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Grenoble, 2010.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW NANOMATERIAL BASED ON IRON IODATE

CHIKHAOUI Rihab
Laboratoire physico-chimie des matériaux (LPCM), University Amar Telidji of Laghouat, BP37G, Ghardaïa Road, Laghouat 03000, Algeria.
E-mail:rihabchikhaoui.26@mail.com

HEBBOUL Zoulikha
Laboratoire physico-chimie des matériaux (LPCM), University Amar Telidji of Laghouat, BP37G, Ghardaïa Road, Laghouat 03000, Algeria.
E-mail: Z.Hebboul@lagh-univ.dz

BENGHIA Ali
Laboratoire physique des matériaux (LPM), University Amar Telidji of Laghouat, BP37G, Ghardaïa Road, Laghouat 03000, Algeria.
E-mail: benghia11@gmail.com

Abstract:
Nanoparticles increasingly play a major role in technologies for cancer prevention, diagnosis, imaging, and treatment due to due to their small size facilitating molecular scale interactions, and the fact that their properties can be enhanced via surface conjugation of a variety of chemicals or molecules [1-2].
The $Li_xFe\ (IO_3)_y$ was prepared by heat treatment of Iron iodate and Lithium iodate mixture ,This compound has been characterized by Ultraviolet-visible, Infrared spectroscopy and powder x-ray diffraction, indexed in hexagonal system with space group $P6_3$.
The nanometric size of the $Li_xFe\ (IO_3)_y$ particles has been estimated from the full width at half maximum of the diffraction peaks.
The present compound could be considered as promising material biomarker and nonlinear optics applications [3].

Key words: Iron Iodate; Egap ; X-RD ; UV-V ; IR.

Introduction:

The nonlinear optical phenomena (NLO) in inorganic crystals was descovred in 1961, shortly after the advent of laser sources.
In the years that followed, the NLO properties of numerous mineral crystals (oxides or inorganic salts) were characterized (Generation of higher harmonics, Mixing of frequencies,etc).
Recently, nonlinear optics in nanoparticles has been highlighted as very active field of research.
In this present work, New nano-powder of $Li_xFe\ (IO_3)_y$ estimated by Scherrer's formula have been produced and characterized by X-ray diffraction studies XRD [4]. The band gap has been measured. The Ultraviolet-visible UV-Vis and Fourier-transform infrared FTIR spectroscopies were discussed.

Materials and methods:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$Li_xFe\ (IO_3)_y$ have been producted by heat treatment of Iron iodate and Lithium iodate mixture for 2 hours at 300°C using tubular furnace Fig.1,Powder X-ray diffraction (PXRD) of these two compounds were obtained using a PNAalytecal EMPYREAN MALVERN powdes diffractometre (Cu Kα radiation « λ=1.5418 A , 40 mA , 30 kV) in the range 20°_60°(2θ) with the scaning step width of 0.01°, Ultraviolet spectra in the wavlength range from 190_1100 nm wer recorded on JascoV-630. Infrared (IR) spectra were recorder using Jasco FT/IR-4200 instrument with in the range of 400_4000 Cm^{-1} with KBr pellets technique.

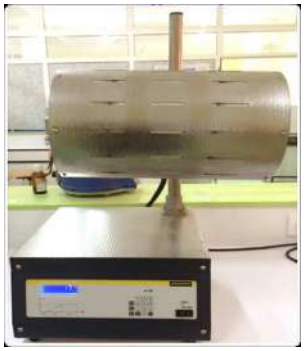


Fig1. tubular furnace

Results and discussions:

X-ray diffraction studies show that the crystal structure is statisfactrily described in the non-centrosymmetric space group $P6_3$, the XRD pattern Fig.2 was recorded using CuKα1 in the range 2Θ [20_60°], the average particles size of this compound can be evaluated at 62 nm using Scherrer's equation ,FTIR Fig.4 measurments were confirmed the vibrational frequence of IO_3^- ion in the range [780_630Cm^{-1}],UV-Vis analysis Fig.3 were used to determine the hight wavelenght (382 nm) and band gap was found to be 2.75eV.

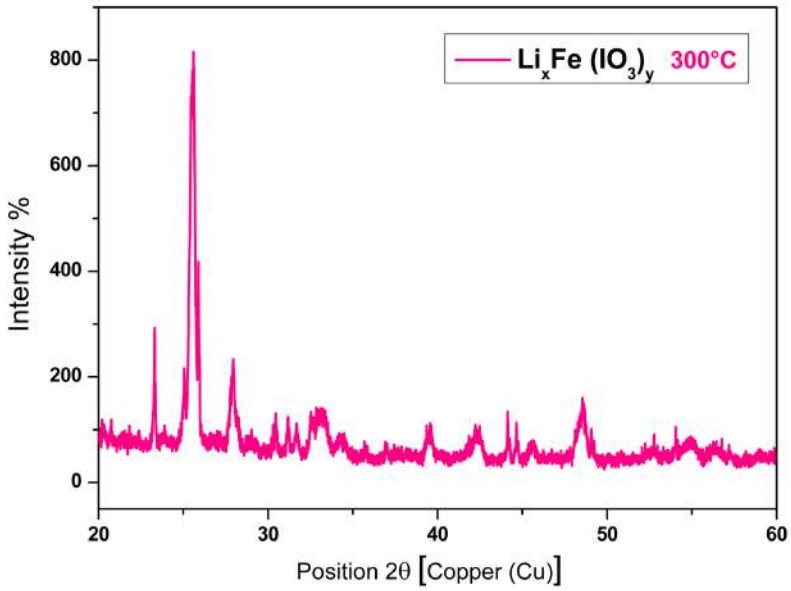


Fig.2 X-ray powder diagram of the LixFe $(IO_3)_y$ nano-powders

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

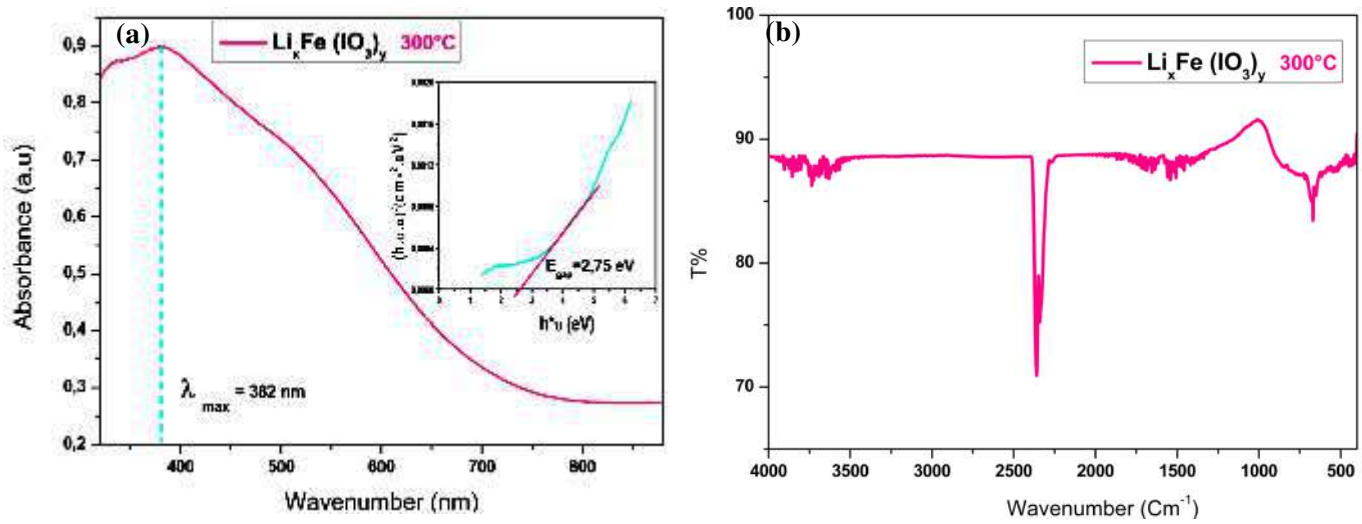


Fig.3 Optical absorption spectrum of $Li_xFe(IO_3)_y$:**(a)** UV–Vis absorption (an insert) showing the energy band gap **(b)** FTIR transmission (400-4000 cm^{-1}).

Conclusion:

The promising nano-powder NLO crystal of $Li_xFe\ (IO_3)_y$ was producted by heat treatment method, it was characterized by XRD and was indexed in monoclinic system with space group $P6_3$, The essential functional group has been identified from FTIR, The band gap was extracted from the absorbance curve and it was evaluated at 2.75eV,The obtained results for this nanocrystal implies that it is suitable as biomarkers.

References:

Wang.X. *(2008), Application of nanotechnology in cancer therapy and imaging,CA Cancer J. Clin..*

Regny.S. *(2019), Microwave Synthesis and Up-Conversion Properties of SHG-Active -(La, Er)$(IO_3)_3$ Nanocrystals.Inorg. Chem.*

Hebboul.Z. *(2020), Simple New Method for the Preparation of La$(IO_3)_3$ Nanoparticles,Nanomterials 2020,10,2400.*

Shanmuga.S.G.J, *(2019), Synthesis growth, optical, mechanical and dielectric studies on NLO active monometallic zinc iodate [Zn $(IO_3)_2$] crystal for frequency conversion, Mater. Res. Bull. 112 22–27.*

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

OPTIMIZATION OF A TANDEM GAAS / GE PHOTOVOLTAIC CELL

Walid AZZAOUI
PhD student, Djillali LIABES university of Sidi bel abbés, Faculty of Electrical Engineering, Department of Electronics, e-mail: walid.azzaoui22@gmail.com

Halima MAZARI
Lecturer, Dr, Djillali LIABES university of Sidi bel abbés, Faculty of Electrical Engineering, Department of Electronics, e-mail: h_mazari2005@yahoo.fr

Aicha BOUMESJED
Dr, Djillali LIABES university of Sidi bel abbés, Faculty of Electrical Engineering, Department of Electronics, e-mail: aichaboumesjed@yahoo.fr

Karim SALIM
Dr, Djillali LIABES university of Sidi bel abbés, Faculty of Electrical Engineering, Department of Electronics, e-mail: karim22000@hotmail.com

Bilal SAADI
PhD student, Djillali LIABES university of Sidi bel abbés, Faculty of Electrical Engineering, Department of Electronics, e-mail: bilalsaadi@hotmail.fr

Mohamed Nadhir AMROUN
Dr, Djillali LIABES university of Sidi bel abbés, Faculty of Electrical Engineering, Department of Electronics, e-mail: amroun_mn@yahoo.com

Abstract:

The main objective of this modelling study is to optimize a multi-junction tandem device (GaAs/Ge double junction) under the AM1.5G spectrum with an AMPS-1D simulator. Based on previous studies, GaAs and Ge cells, due to their energetic band gaps, can be combined to obtain high-efficiency double junction devices. In this study, the top cell is made of GaAs (1.42 eV) while the bottom cell is made of Ge (0.66 eV). In order to avoid the losses and design constraints observed in two and four-terminal devices. In order to determine the optimal device structure, the top and bottom junctions were studied and optimized with respect to thickness and doping. The optimal device configuration shows an efficiency (conversion efficiency) of 37.93% under the AM1.5G spectrum, which is higher than the efficiency of an optimized single-junction Si cell under the same illumination conditions.

Key words: AMPS-1D, Multi-junction, Ge, GaAs, Optimization

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Introduction :

Avant de fabriquer une cellule solaire, il est utile de connaître au préalable l'ordre de grandeur des paramètres électriques et optiques des différentes couches la constituant, pour lesquelles on peut obtenir les meilleures performances, c'est-à-dire, une conversion maximale d'énergie. La simulation a été largement utilisée dans le domaine photovoltaïque afin de déterminer les paramètres les plus importants pour le fonctionnement des cellules solaires, de minimiser les pertes et d'optimiser les paramètres physiques et géométriques de la cellule en vue d'obtenir un rendement maximum. La difficulté majeure réside dans le grand nombre de paramètres qui influent sur le rendement.

C'est dans cette approche, et dans le cadre de nos recherches sur les cellules photovoltaïques, que nous nous sommes intéressés à optimiser un type particulier de cellules solaires tandem : La cellule double jonctions GaAs /Ge. Le but de notre travail est de simuler cette cellule en utilisant le logiciel de simulation AMPS-1D (Analyse of Microelectronic and Photonic Structures) bien adapté à ce genre de cellules. La cellule étant un système multicouche. C'est pourquoi il est alors indispensable de faire une investigation sur chaque couche et analyser l'effet de la variation des paramètres technologiques sur les paramètres de sortie de la cellule photovoltaïque.

Le simulateur AMPS-1D :

Le logiciel AMPS 1-D est un outil de simulation unidimensionnel utilisé pour simuler la physique du transport dans les dispositifs à l'état solide d'une manière très générale. Il résout numériquement les trois équations qui gouvernent le fonctionnement du dispositif (l'équation de Poisson et les équations de continuité pour les électrons et les trous libres) sans faire à priori des suppositions à propos des mécanismes de transport dans ce dispositif. Il est élaboré pour analyser, concevoir et optimiser des structures destinées pour des applications photovoltaïques, microélectroniques ou optoélectroniques.

Les paramètres sont à introduire dans trois des sous-fenêtres constituant la fenêtre principale du logiciel. Ils sont [1] :

- Les paramètres qui s'appliquent au dispositif entier
- Les paramètres qui s'appliquent à une région particulière du dispositif
- Les paramètres qui définissent le spectre d'illumination

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Structure de la cellule à simuler :

La structure de la cellule solaire utilisée est de type GaAs/Ge. Elle est constituée de (Fig.1) :

- Cellule supérieure (Top-cell) à base P-GaAs/N-GaAs.
- Jonction tunnel N^+-GaAs/P^+-GaAs.
- Cellule inférieure (Bottom-cell) à base P-Ge/N-Ge.

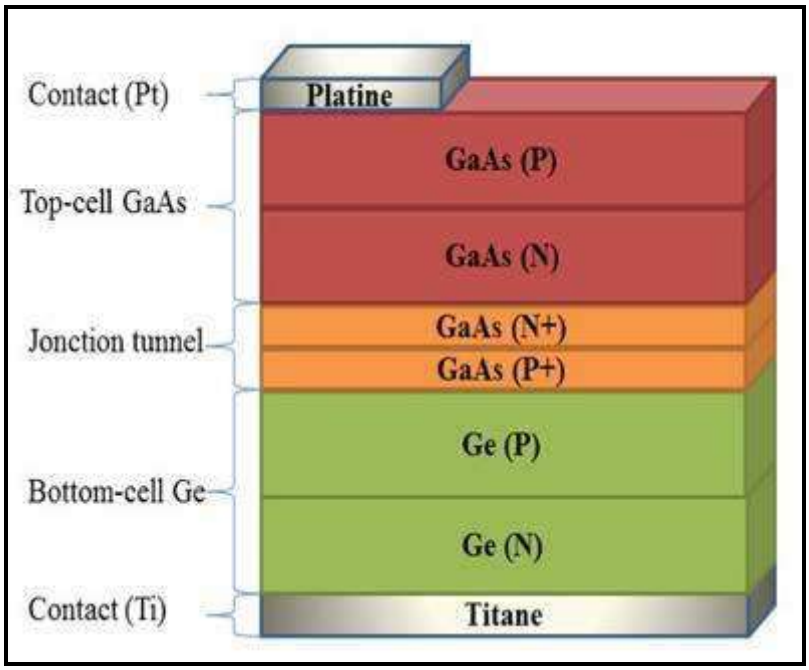


Fig1. Présentation de la structure de la cellule photovoltaïque tandem GaAs/Ge.

La jonction tunnel a pour but de séparer électriquement la zone dopée aux trous et la zone dopée aux électrons de deux diodes adjacentes (Fig.1). C'est aussi une des diodes mais de sens inverse aux diodes destinées à la production de courant. Son épaisseur est très faible de sorte que les électrons peuvent passer pas effet tunnel d'une photodiode à une autre. De plus son gap est suffisamment grand pour laisser passer la lumière vers la photodiode suivante. Par exemple la jonction tunnel entre le GaAs et le Ge est faite d'une jonction (P-N) de GaAs [2].

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Le circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque tandem GaAs/Ge est illustré par (fig.2). Le Platine constitue le contact de la face avant et le Titane est celui de la face arrière.

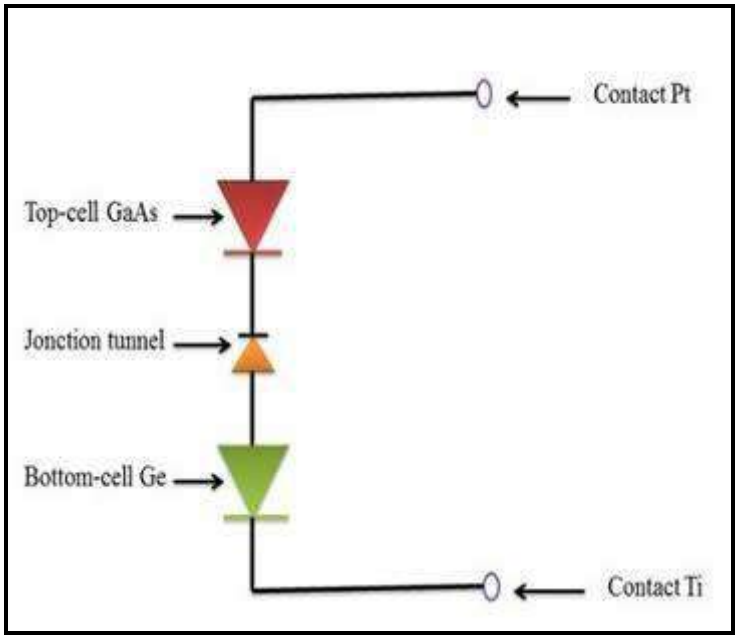


Fig2. Circuit électrique équivalent d'une cellule photovoltaïque tandem GaAs/Ge.

Paramètres des matériaux :

Les paramètres des différents matériaux de la cellule de référence sont résumés dans les tableaux qui suivent. Ils sont :

Paramètres appliqués au dispositif entier :

Les paramètres qui s'appliquent au dispositif entier incluent :

1. **Les conditions aux limites :**
   a. PHIBO (eV) = $\Phi b_0 = E_C - E_F$ pour $x = 0$.
   b. PHIBL (eV) = $\Phi b_1 = E_C - E_F$ pour $x = L$.
2. **La vitesse de recombinaison en surface :**
   a. SN0 (cm/s) =S_{N0} : pour les électrons à l'interface x=0.
   b. SP0 (cm/s) =S_{P0} : pour les trous à l'interface x=0.
   c. SNL (cm/s) = S_{NL} : pour les électrons à l'interface x=L.
   d. SPL (cm/s) =S_{PL} : pour les trous à l'interface x=L.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

3. Le coefficient de réflexion de la lumière entrant sur les surfaces avant et arrière :

a. RF = R_F : coefficient de réflexion à x=0 (réflexion sur face avant).

b. RB = R_B : coefficient de réflexion à x =L (réflexion sur face arrière)

Paramètres	Surface avant		Surface arrière	
	GaAs	Ge	GaAs	Ge
PHIBO/L (eV)	1.63	0.88	0.03	0.03
SNO/L (cm/s)	1×10^4	1×10^4	1×10^5	1×10^5
SPO/L (cm/s)	1×10^4	1×10^4	1×10^5	1×10^5
RF/RB	0	0	1	1

Tableau 1. Paramètres appliqués au dispositif entier.
$q\phi_M$ =5.7 eV (≈ Platine (Pt)) pour GaAs (P), $q\phi_M$ =4.88 eV (≈ Or (Au)) pour Ge (P),
$q\phi_M$ =4.1 eV (≈ Titane (Ti)) pour GaAs (N), $q\phi_M$ =4.03 eV (≈ Titane (Ti)) pour Ge (N).

Paramètres des différentes régions :

Les paramètres physiques spécifiques du GaAs et du Ge sont résumés dans (Tableau 2).

Paramètres	GaAs	Ge
ε	13.80	16
Nc (cm^{-3})	4.7×10^{17}	1×10^{19}
Nv (cm^{-3})	1.29×10^{19}	5×10^{18}
Eg (eV)	1.42	0.66
χe(eV)	4.07	4
μn (cm^2/V.s)	8500	4000
μp (cm^2/V.s)	400	1200

Tableau 2. Paramètres physiques spécifiques du GaAs et du Ge.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Avec :

Ɛ : Constante diélectrique relative.

N_C : Densité d'état effective des électrons (cm^{-3}) dans la bande de conduction.

N_V : Densité d'état effective des trous (cm^{-3}) dans la bande de valence.

E_g : La largeur de la bande interdite (eV).

χ_e: L'affinité d'électrons (eV).

μ_n : Mobilité des électrons (cm^2/Vs).

μ_p : Mobilité des trous (cm^2/Vs).

Le tableau 3 regroupe tous les paramètres technologiques (valeurs par défaut et étendu de variation) pour chaque région de la cellule solaire tandem : Top-cell, jonction tunnel et bottom-cell.

Paramètres	Valeurs par défaut	Etendu de variation
Epaisseur GaAs région P (µm)	0.05	0.05-0.3
Epaisseur GaAs région N (µm)	0.5	0.5-3
Epaisseur GaAs région N^+ (µm)	0.005	_
Epaisseur GaAs région P^+ (µm)	0.005	_
Epaisseur Ge région P (µm)	0.05	0.05-0.3
Epaisseur Ge région N (µm)	0.5	0.5-3
Dopage GaAs région P (cm^{-3})	1×10^{16}	$1 \times 10^{16} - 5 \times 10^{17}$
Dopage GaAS région N (cm^{-3})	1×10^{16}	$1 \times 10^{16} - 5 \times 10^{18}$
Dopage GaAS région N^+ (cm^{-3}) [3]	1×10^{20}	_
Dopage GaAS région P^+ (cm^{-3}) [3]	5×10^{19}	_
Dopage Ge région P (cm^{-3})	1×10^{16}	$1 \times 10^{16} - 5 \times 10^{18}$
Dopage Ge région N (cm^{-3})	1×10^{16}	$1 \times 10^{16} - 5 \times 10^{18}$

Tableau 3. Valeurs des paramètres technologiques de la simulation numérique.

Résultats de la simulation numérique et interprétations :

L'optimisation des grandeurs de sortie de la cellule solaire tandem (courant de court-circuit I_{CC}, tension de circuit ouvert V_{CO}, rendement de conversion η et facteur de forme FF) se fera en fonction des paramètres technologiques, en particulier l'épaisseur et le dopage, concernant la cellule Top-cell et la cellule Bottom-cell correspondantes à des cellules solaires à jonction PN.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Dans notre étude, les caractéristique I-V sont simulées dans les conditions d'éclairement solaire AM1.5G [4].

Effet du dopage de la couche GaAs (P) (Top-Cell) :

Le dopage du front, la couche GaAs (P), est un paramètre technologique très important pour optimiser les grandeurs photovoltaïques. Nous fixons les paramètres de la cellule tels que les épaisseurs des couches GaAs (N), Ge (P) et Ge (N) sont respectivement 3 µm, 0.1 µm et 3 µm, les dopages sont respectivement $5 \times 10^{18}\ cm^{-3}$, $5 \times 10^{16}\ cm^{-3}$ et $1 \times 10^{18} cm^{-3}$. L'épaisseur de la couche GaAs (P) est 0.05 µm.

L'influence de ce dernier est illustrée dans (fig.3).

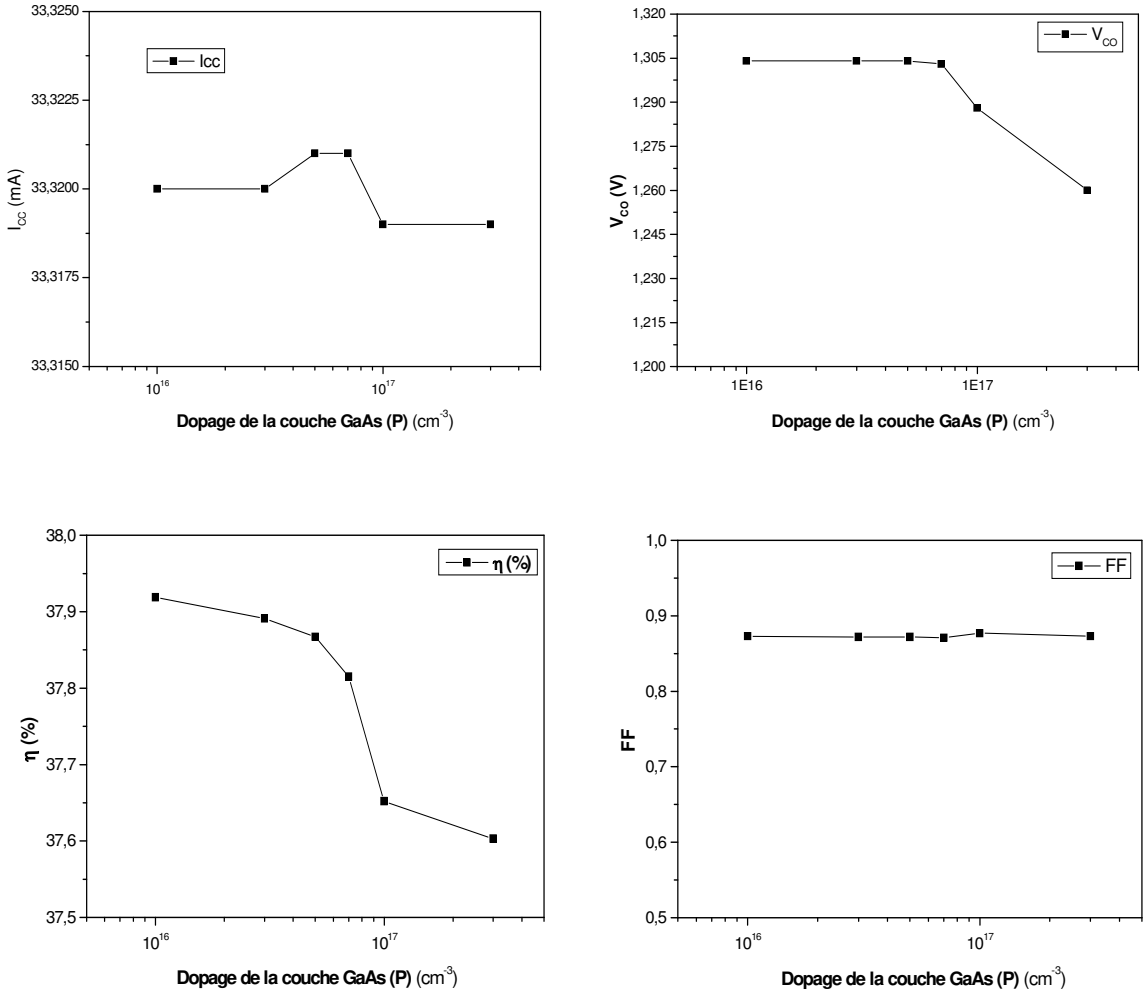


Fig3. Variation des paramètres photovoltaïques $(I_{cc}, \eta, V_{co}, FF)$ en fonction du dopage de la couche GaAs (P).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

On remarque que le photocourant (I_{cc}) augmente jusqu'à un dopage de l'ordre de 5.7 10^{16} cm^{-3} puis il diminue pour un dopage supérieur. Le rendement (η) diminue. La tension de circuit ouvert (V_{co}) est stable jusqu'à 5 .10^{16} cm^{-3} puis elle diminue pour des dopages supérieurs à 10^{17} cm^{-3}. Le facteur de forme (FF) est pratiquement constant, il a une valeur moyenne de 87 %.

Le tableau 4 représente les meilleurs paramètres technologiques pour la cellule tandem GaAs/Ge.

Après la variation les diffèrent paramètre grandeur (épaisseur et dopage) pour Top-cell (GaAs-N et GaAs-P) et Bottom-cell (Ge-N et Ge-P) on a obtenu meilleurs paramètres technologiques pour la cellule tandem GaAs/Ge optimisé qui illustre dans (Tableau 4).

Paramètres technologiques	**Epaisseur**	**Dopage**
GaAs (P)	0.05 µm	$1 \times 10^{16} cm^{-3}$
GaAs (N)	3 µm	$5 \times 10^{18} cm^{-3}$
Ge (P)	0.1 µm	$5 \times 10^{16} cm^{-3}$
Ge (N)	3 µm	$1 \times 10^{18}\ cm^{-3}$

Tableau 4. Meilleurs paramètres technologiques pour la cellule tandem GaAs/Ge.

L'analyse des résultats montre que les meilleures grandeurs photovoltaïques pour la cellule solaire tandem GaAs/Ge obtenus sont :

- I_{CC} = 33.319 mA.
- V_{CO} = 1.304 V.
- η = 37.934 %.
- FF = 87.3 %.

Caractéristiques courant-tension des cellules solaires optimisées :

La figure 5 représente une comparaison des caractéristiques J-V obtenues par les cellules photovoltaïques simple jonction PN à base de GaAs, simple jonction PN à base de Ge et la cellule tandem GaAs/Ge. Nous remarquons bien que la cellule tandem GaAs/Ge présente un rendement nettement supérieur aux rendements de la cellule GaAs et la cellule Ge simple jonction (tableaux 5 et 6).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

En effet les deux cellules sont associées optiquement et électriquement. Dans ce cas, où les deux cellules sont mises en série, le courant traversant le dispositif est imposé par la cellule qui en fournit le moins (top-cell). La tension en circuit ouvert V_{CO} est la somme des tensions en circuit ouvert de chaque cellule.

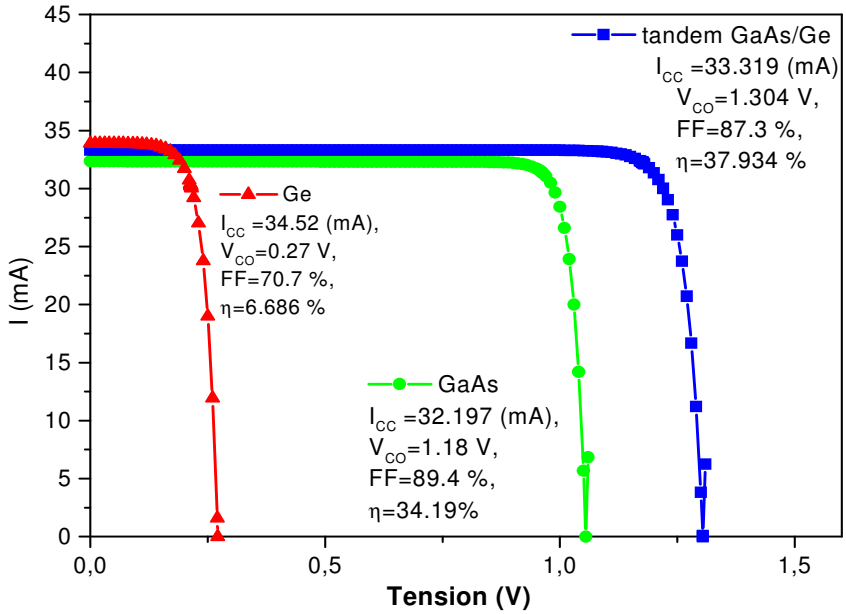


Fig5. Caractéristiques courant-tension des cellules solaires à base de GaAs simple jonction, Ge simple jonction et tandem GaAs/Ge.

Les caractéristiques I-V obtenues, par les cellules photovoltaïques simple jonction PN à base de GaAs et simple jonction PN à base de Ge, sont les résultats de toute une optimisation des paramètres technologiques (épaisseur et dopage) se rapportant à chacune des deux régions des deux cellules simulées séparément. Cette partie, qui a été effectuée et qui a fait partie du travail demandé, n'est pas présentée pour ne pas encombrer le manuscrit. Seuls des tableaux récapitulatifs (5 et 6) sont représentés.

Le tableau 5 représente les meilleurs paramètres technologiques et grandeurs photovoltaïques pour le front et la base d'une cellule solaire simple jonction PN à base de Ge.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Grandeurs / Paramètres	I_{CC} (mA)	V_{CO} (V)	FF (%)	η (%)
Epaisseur Ge (P) : 0.3 µm	34.052	0.27	70.7	6.686
Dopage Ge (P) : $5 \times 10^{16} cm^{-3}$				
Epaisseur Ge (N) : 3 µm				
Dopage Ge (N) : $5 \times 10^{18}\ cm^{-3}$				

Tableau 5. Meilleurs paramètres technologiques et grandeurs photovoltaïques pour le front et la base d'une cellule solaire simple jonction PN à base de Ge.

Le tableau 6 représente les meilleurs paramètres technologiques et grandeurs photovoltaïques pour le front et la base d'une cellule solaire simple jonction PN à base de GaAs.

Grandeurs / Paramètres	I_{CC} (mA)	V_{CO} (V)	FF (%)	η (%)
Epaisseur GaAs (P) : 0.05 µm	32.197	1.18	89.4	34.191
Dopage GaAs (P): $1 \times 10^{16} cm^{-3}$				
Epaisseur GaAs (N) : 3 µm				
Dopage GaAs (N) : $5 \times 10^{18} cm^{-3}$				

Tableau 6. Meilleurs paramètres technologiques et grandeurs photovoltaïques pour le front et la base d'une cellule solaire simple jonction PN à base de GaAs.

Réponses spectrales des cellules solaires optimisées :

Les réponses spectrales des cellules solaires optimisées à base de GaAs simple jonction et Ge simple jonction sont représentées dans (fig.6). Ces réponses spectrales ont été tracées au moyen du logiciel PC1D.

Nous remarquons bien que la réponse spectrale est dans le visible pour le GaAs et elle s'étend dans l'infrarouge pour le germanium.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

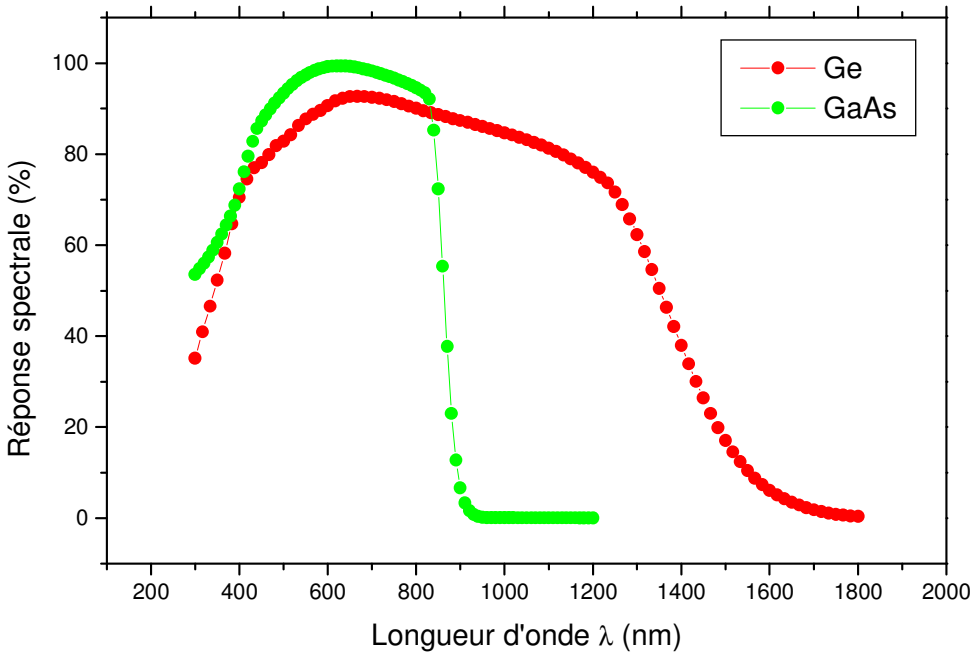


Fig6. Réponse spectrale des cellules solaires à base de GaAs simple jonction,Ge simple jonction (PC1D).

A titre de comparaison les réponses spectrales des cellules solaires optimisées à base de GaAs simple jonction, Ge simple jonction et tandem GaAs/Ge ont été aussi tracées au moyen du logiciel AMPS-1D et sont représentées dans (Fig.7).

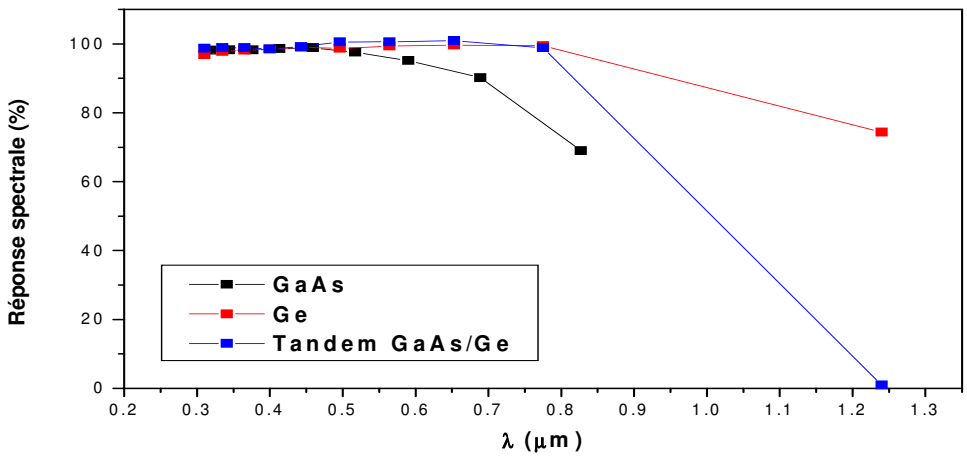


Fig7. Réponse spectrale des cellules solaires à base de GaAs simple jonction, Ge simple jonction et tandem GaAs/Ge (AMPS1D).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Nous remarquons bien, là aussi, que la réponse spectrale est dans le visible pour le GaAs et s'étend dans l'infrarouge pour le germanium. Pour la cellule tandem GaAs/Ge, la réponse spectrale est dans le visible et s'étend dans l'infrarouge.

Pour valider nos résultats de simulation nous les avons comparés avec quelques résultats obtenus dans la littérature [5, 6].

Le tableau 7 regroupe les quatre paramètres de sortie des cellules solaires à base de cellules photovoltaïques tandem GaAs/Ge obtenus dans la littérature [5, 6] en comparaison avec nos résultats.

Paramètre / **Matériau**	I_{CC} (mA)	V_{CO} (V)	η (%)	FF (%)
Tandem GaAs/Ge Nos résultats	33.319	1.304	37.934	87.3
Tandem GaAs/Ge [5]	32.74	1.10	32.07	89
Tandem GaAs/Ge [6]	30	1.13	33.5	89

Tableau 7. Paramètres de sortie rapportés dans la littérature pour des cellules tandem GaAs/Ge [5, 6] comparés à nos résultats.

Nous remarquons que nos résultats présentent de meilleurs paramètres de sortie comparés résultats des travaux de D. Benmoussa [5, 6], l'amélioration réside dans les valeurs des épaisseurs et des dopages des différentes régions et des métaux réservés aux contacts ohmiques qui ont été choisis dans notre simulation.

Conclusion :

Dans ce travaille, nous nous sommes appuyés sur le logiciel le plus adapté à la conversion photovoltaïque des dispositifs à semiconducteurs, l'AMPS-1D.

Dans cette partie nous avons simulé la caractéristique I-V d'une cellule solaire tandem GaAs/Ge, sous les conditions AM1.5 d'éclairement solaire. Après optimisation, on a déduit les paramètres de sortie tels que : le courant de court-circuit I_{CC}, le rendement de conversion électrique η, la tension de circuit ouvert V_{CO} et le facteur de forme FF.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Les meilleurs résultats obtenus par notre étude purement théorique pour une cellule solaire tandem GaAs/Ge sont :

- I_{CC} = 33.319 mA.
- V_{CO} = 1.304 V.
- η = 37.934 %.
- FF = 87.3 %.

Des résultats obtenus dans la littérature pour des cellules tandem GaAs/Ge ont été comparés à nos résultats qui restent purement théoriques mais qui donnent une indication sur le haut rendement qui peut être obtenu au cas où une amélioration dans la technologie sera faite.

Références :

[1] **AMPS-1D Manual** for Windows 95/NT, The Electronic Materials and Processing Research Laboratory at the Pennsylvania State University, University Park, PA16802.

[2] **Diallo, A. M.** (2011). *Caractérisations optiques de structures photovoltaïques tri-jonction* (Doctoral dissertation, Université de Sherbrooke.).

[3] **Ya-Ju Lee, Yung-Chi Yao, Meng-Tsan Tsai, An-Fan Liu, Min-De Yang, and Jiun-Tsuen Lai**, OPTICS EXPRESS A954, OSA, Vol. 21, No. S6, (2013).

[4] http : //www.pv.unsw.edu/au (2016).

[5] **Sanchez, F., Amrani, F., Niang, A., & Salhi, M.** (2013). Caractérisation d'un laser à fibre dopée erbium de très forte puissance. In *Colloque International TELECOM'2013 & 8ème JFMMA*.

[6] **Dennai, B., Slimane, H. B., & Helmaoui, A.** (2014). Simulation of tunnel junction in cascade solar cell (GaAs/Ge) using AMPS-1D.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

OPTIMISATION DES PROPRIETES THERMOPHYSIQUE DU NANOFLUIDE

BOUFOUDI Fatah
Laboratoire de Mecanique, structeure & Energétique (LMSE) , Département de mécanique, université Mouloud Mammeri -15000 Tizi-Ouzou,Algerie.
Email: fatah.boufoudiummto@gmail.dz

ZOUAOUI Salah
Laboratoire de Mecanique, structeure & Energétique (LMSE) , Département de mécanique, université Mouloud Mammeri -15000 Tizi-Ouzou,Algerie.
Email: salah.zouaoui@ummto.dz

MIHOUB Sofiane
Annexe de Sougueur, , faculté de science de la Matière, université Ibn Khaldooun-14000, Tiaret, Algérie Email: mihoubsofiane@yahoo.fr/ sofiane.mihoub@univ-tiaret.dz

Résumé:
Dans ce travail, nous allons présentés une étude numérique sur l'effet de la température et la fraction volumique des nanoparticules A_2O_3 sur les propriétés thermophysiques ,tels que; la masse volumique, la conductivité thermique et la viscosité cinémétique de trois mono nanofluides différents: A_2O_3-Dowtherm A, A_2O_3 -Therminol VP1 et A_2O_3-Sylthrem 800, pour les utiliser comme un fluide de transfert thermique dans les centrales solaire à haute température. La démarche a été faite pour une large gamme de concentration volumique de 0% à 4% et de température 200 °C≤ T ≤400°C. À l'aide du code MATLAB, nous avons élaboré un programme en utilisant des modèles mathématiques acomplit. Le but de l'etude est d'analyser le comportement des propriétés thermo physiques des nanofluides et les comparer à leurs fluides pures. Les résultats de simulation montrent que les nanoparticules jouent un rôle important sur l'amélioration des propriétés thermophysique et le nanofluide ($Al_2O_3 - Dowtherm\ A$) est le plus performant à utiliser.
Mots clés: Nanofluide, propriètés thermophysiques, MATLAB

Introduction:

En 1995, **CHOI** et ses collègues ont introduis pour la première fois le terme nanofluide à l'université de Chicago dans Laboratoire National d'Argonne [1]. Il avait l'idée de faire disperser des particules de tailler extrêmement petites 1/1000 du diamètre d'un cheveux humains [2] , désignées sous le terme des nanoparticules, dans un fluides de base, pour étudier leur influence et leur comportement au sien d'un fluide. Mais cette idée revient à Maxwell 1873, qui a réussi à disperser des nanoparticules de tailles micrométriques et millimétriques dans un fluide de base, dans le but d'améliorer ces propriétés thermophysiques. Mais cette technique a connu désavantage et des problèmes lier a

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

l'encrassement et leur stabilité , c'est la cause qui a poussé CHOI et ces collègues, d'inventer une nouvelle technique de dispersé au sein du fluide de base qui peuvent êtres (eau, air, huile, éthylène ,les réfrigérants, les triéthylènes glycols, solutions de polymères et gaz, ,etc.) des particules de tailles nanométriques tells que; oxydes à plusieurs éléments ($NiFe_2O_4$,$ZnFe_2O_4$) , d'Oxyde à élément unique (CuO, A_2O_3), mono élément (Al, Ag,,), carbures métalliques (SIC, ZrC),matériaux carbonés (graphite, diamant,,) nitrures métallique (SiN, TiN ..) et alliages (Cu-Zn,Fe-Ni,,,) [3] . la figure (1) montre des nanofluides à base déférentes liquides à l'état microscopique vu à l'aide microscope électronique :

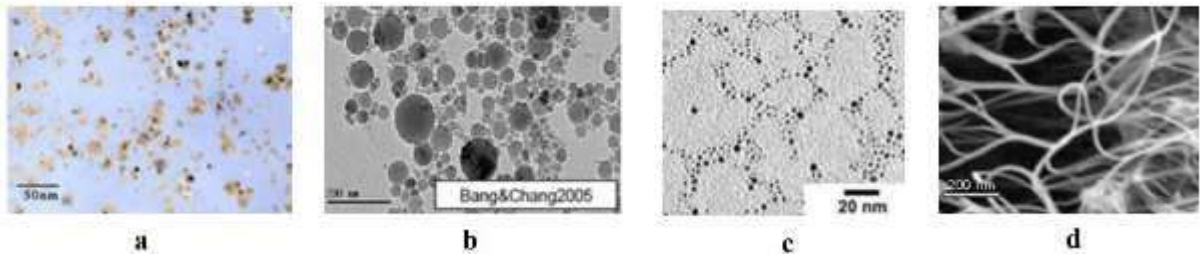


Fig1 : différents nanofluides à l'états microscopique, (a) Ethylène glycol+cuivre à 0.5% , (b) eau+alumine,(c)eau+or à 2nm,(d) eau +nanotubes.[4]

Il existe deux méthodes pour fabriquer un nanofluide, en une seul étape (vaporisation et condensation directe d'un matériau dans un liquide) en deux étapes (dispersion d'une nano-poudre sèche dans un liquide).

Le tableau (1), représente les avantages et les inconvénients de quelques nanoparticules les plus utilisés .

Tab1 : Avantages et inconvénients de quelques nanoparticules [5] [6].

Type de nanoparticule	Avantage	Inconvénient
TiO_2	➢ Augmentation de la conductivité thermique ➢ Réduction de la puissance de pompage et du débit massique	➢ Augmentation de la viscosité aux basses températures
A_2O_3	➢ Diminution de la viscosité avec l'augmentation de la	➢ Un prix très élevé ➢ Augmentation de la

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

	température. ➢ Augmentation de la conductivité thermique	viscosité aux basses températures
SiO_2	➢ Stabilité du mélange par une réduction des agglomérats ➢ Augmentation de la conductivité thermique	➢ Augmentation de la viscosité aux basses températures ➢ Augmentations des pertes de charge

Les nanofluides peuventt être utilisés dans plusieurs applications et pas male domaine depuis son origine telles que :

- Système nucléaires : pour refroidir les réacteurs principaux on cas d'urgence.
- Domaine biomédicale comme activité antibactérienne à l'aide des métaux et Oxyde Métau.et les nanofluides peuvent être utilisés pour abattre les cellules cancéreuses [7].
- Echangeur de chaleur, dans le but d'amélioration le coefficient de transfert thermique
- Application électronique : pour augmenter la capacité de transfert de chaleur et un refroidissement très efficace. [8].
- Moteurs à combustion interne, les nanofluides peuvent être utilisé comme un moyen de refroidissement des moteurs a combustion, afin d'améliorer leur rendement.
- Système de réfrigération ; l'intégration des nanoparticules dans les réfrigérants présente un rôle très importants sur l'amélioration du rendement. L'utilisation aussi des nanoparticules comme additif augmente également la conductivité thermique.
- Refroidissement des systèmes spatiaux : l'ajout des nanoparticules dans le fluide de refroidissement, pour refroidir le système électronique montrent une bonne efficacité dans les applications dans l'espace [9].
- Chauffage des bâtiments.
- Systèmes d'énergie solaire : le rendement d'une centrale solaire ou un capteur solaire a prouvé une amélioration remarquable, pendant la présence des nanoparticules dans un fluide de base [10] et les nanofluides jouent un rôle très important sur l'augmentation de la capacité thermique ce qu'améliore le rendement du collecteur [11]. Beaucoup de recherche ont été consacré sur ce sujet, généralement tous les chercheurs sont tous

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

d'accord que le nanofluide peut remplacé les fluides caloporteurs conventionnels, en effet, les nanofluides montrent un bon potentiel dans les applications solaire.[11,12] ;

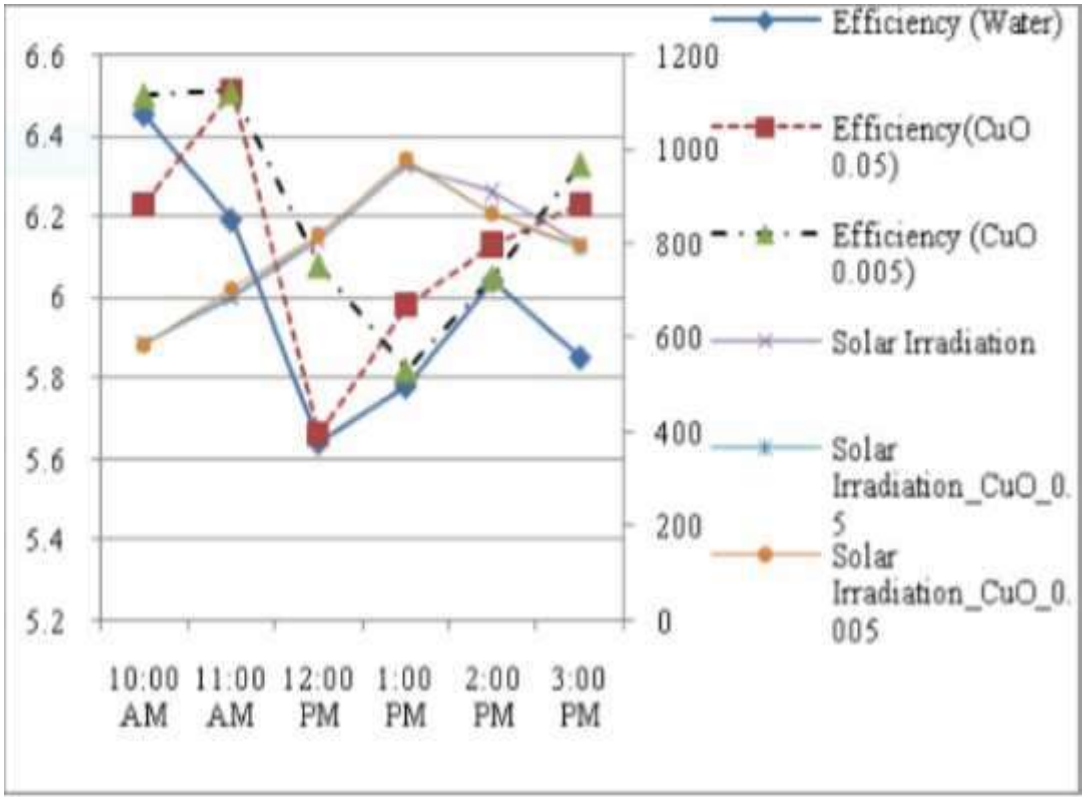


Fig 2 : Comparaison de l'efficacité pour différents concentration de CuO [11].

Problématique :

Les propriétés d'écoulement et les propriétés thermophysiques sont nécessaires pour examiner l'efficacité d'un nanofluide. Parmi les grandeurs et propriétés les plus étudier qui doivent étre prisent en considération sont la masse volumique, la viscosité et la conductivité thermique. L'amélioration de l'efficacité d'un système, basé sur l'amélioration de ses propriétés thermiques, matériels, etc ,

Dans cette étude les propriétés thermophysiques de trois nanofluides à base des huiles tels que : A_2O_3-Dowtherm A, A_2O_3 -Therminol VP1 et A_2O_3-Sylthrem 800 ont été optimisés ,afin de trouver le nanofluide optimale, qui peut remplacé les fluides caloporteurs conventionnels.

Matériels et méthodes :

1. Matériels

1.1 Fluide de base :

Les fluides de base qui nous allons examinés dans cette étude, sont des fluide huileux très efficace, sont choisi en raison de leur large plage de températures de travail, parce que les centrales solaires thermique fonctionnent à des températures élevées, donc on doit choisir

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

un fluide qui convient a ces températures, parmi les fluides qui nous allons examinés sont :

- Sylthrem 800 : est un Huile de silicone très stable et durable, admis en fonctionnement à haute température et en phase liquide.
- Therminol VP-1 : il peut être utilisé sous forme liquide, il a une faible viscosité et une bonne stabilité thermique.
- Dowtherm A : est un fluide organique synthétique très stable, peut être fonctionné, dans des systèmes solaire comme transporteur thermique et stockage de chaleur.

1.2 **Nanoparticules :**

Nous avons choisi, l'alumine, ou oxyde d'aluminium, de formule Al_2O_3 , de colleur blanc isolable dans l'eau. Disponible dans la nature sous la forme du minéral.
Les propriétés thermophysiques des nanoparticules (Al_2O_3) à T=20°C [13].

Cp = 763 Kj/Kg .K

ρ = 3960 Kg /m^3

λ= 40 W/M.K



2. Méthode et Résolution

Pour étudier et analyser le comportement des propriétés thermophysiques du nanofluide en fonction de la température, le fluide de base et fraction volumique, nous avons couplé et assemblé plusieurs modèle existent déjà dans la littérateur, Afin de les examinés numériquement à l'aide du logiciel MATLAB.

3. Résultats et discutions:

Nous avons accompli un programme sous MATAB, dans le but, d'étudier le comportement des propriétés thermiques du nanofluides en fonction de la température, la fraction volumique et percevoir leur effet, dans un intervalle (200 °C à 400 °C) et pour une fraction volumique varié (0 à 4%).

Les résultats de la simulation numérique de la masse volumique de trois nanofluides A_2O_3-Dowtherm A, A_2O_3 -Therminol VP1 et A_2O_3-Sylthrem 800 en fonction de la fraction volumique est exposé sur la figure 4.

Tout d'abord, nous avons fixé la température à 400°C et nous avons fait varier la valeur de la fraction volumique de 0 à 4%. Il est constaté que la masse volumique

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

augmente au fur et à mesure que la fraction volumique (Figure 4), pour une fraction volumique en nanoparticules de 4% , il a été observé également que le pourcentage d'augmentation de la masse volumique des nanofluides A_2O_3-Dowtherm A , A_2O_3-Therminol VP1 et A_2O_3-Sylthrem 800 par rapport à leur fluide de base pure, sont respectivement 16,15% ,15,89% et 20,01% .

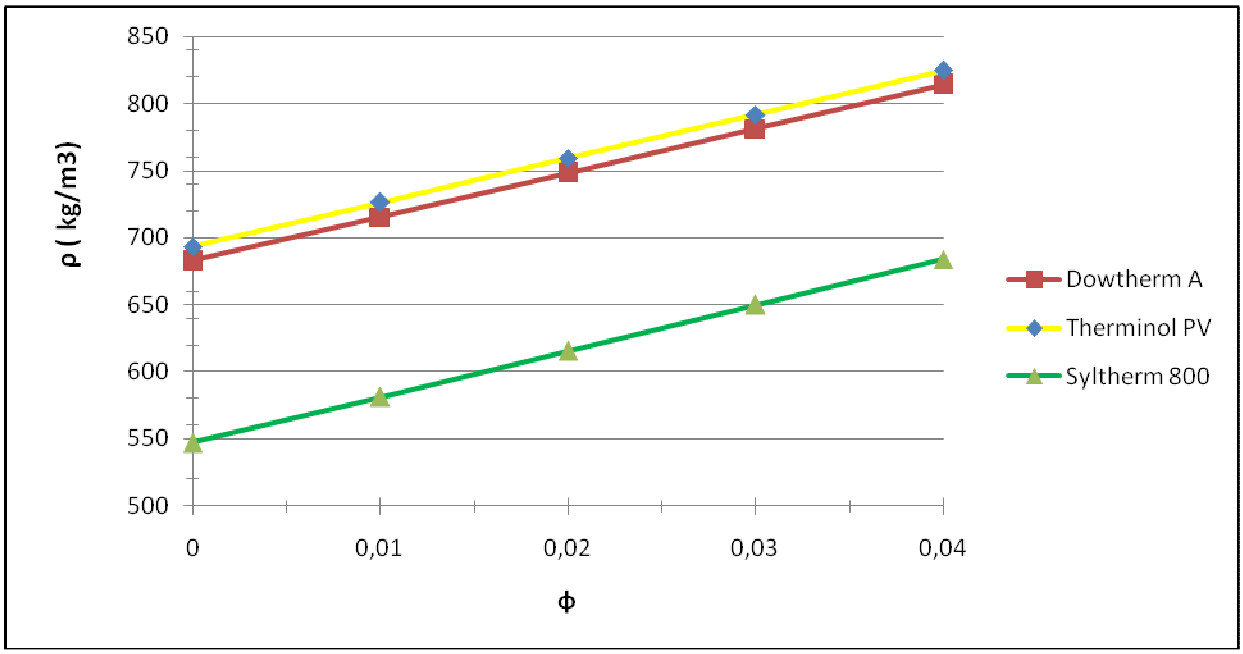


Fig4 : Masse volumique des nanofluides (Al_2O_3-Dowtherm A , Al_2O_3-Therminol VP1 et Al_2O_3-Sylthrem 800) en fonction de la fraction volumique pour T=400°C.

La figure 5, représente la conductivité thermique de trois nanofluides, pour une valeur constante de la température T=400°C et une variation de la fraction volumique de 0 à 4% . nous avons constaté une amélioration à chaque fois la fraction volumique augmente, pour Ø=4% .L'amélioration des nanofluides A_2O_3-Dowtherm A , A_2O_3-Therminol VP1 et A_2O_3-Sylthrem 800 par rapport à leur fluides de base est de 11,07% ,11,05% et 11,06% respectivement. On voit aussi que le nanofluide (A_2O_3-Dowtherm A) a une valeur de conductivité thermique plus élevée par rapport aux autre nanofluides et la fraction volumique optimale égale à 4%, ce que explique l'avantage des nanoparticules et leur role important sur l'améliortation de la conductivité.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

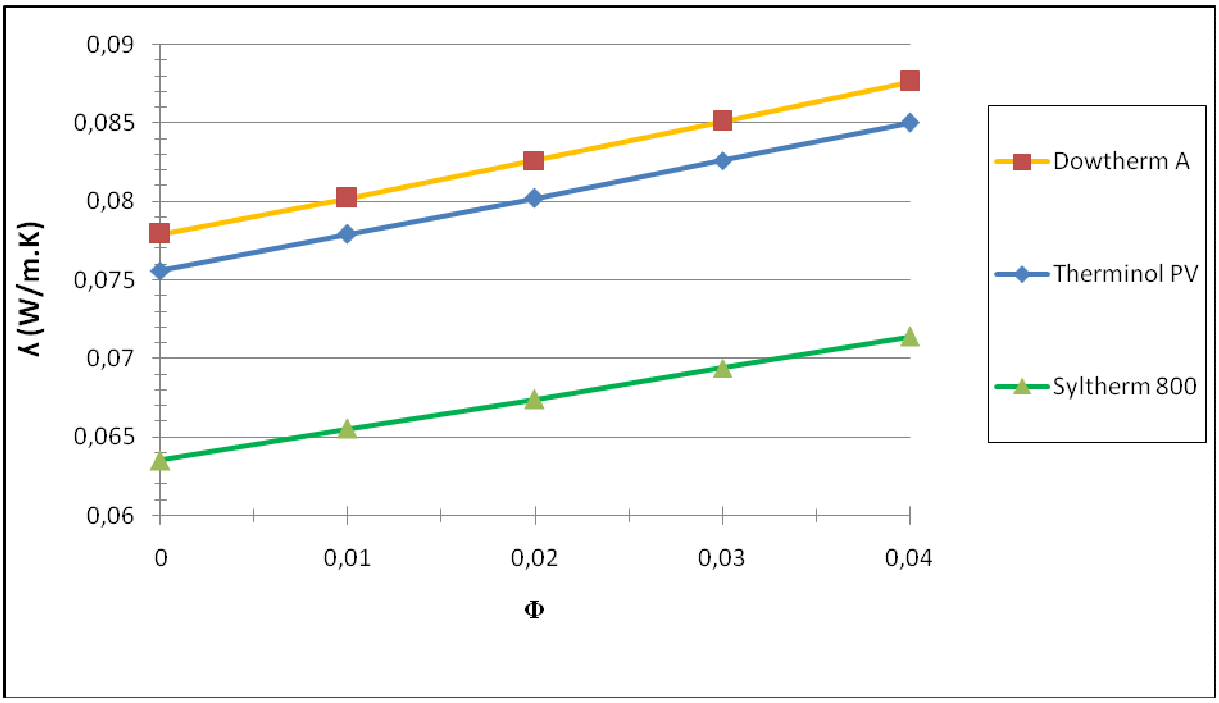


Fig 5 : Conductivité thermique des nanofluides (A_2O_3-Dowtherm A , A_2O_3-Therminol VP1 et A_2O_3-Sylthrem 800) en fonction de la fraction volumique, T=400°C

Pour étudier l'effet de la température sur la conductivité thermique , nous avons fixé la fraction volumique à 4% , et nous avons fait variée la température de 200°C à 400°C .Nous avons remarqué une légère dégradation de la conductivité thermique de trois nanofluide (figure 6).

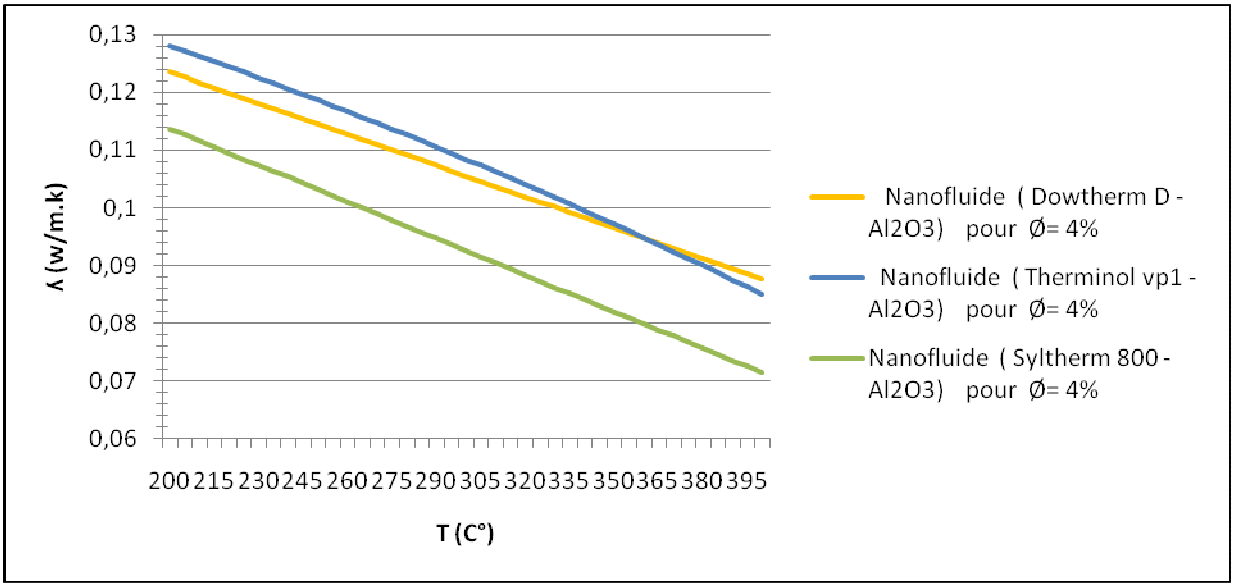


Fig 6 : Conductivité thermique des nanofluides (A_2O_3-Dowtherm A , A_2O_3-Therminol VP1 et A_2O_3-Sylthrem 800) en fonction de la température pour Ø=4% .

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

La Figure 7 montre l'influence de la température sur la viscosité des nanofluides A_2O_3-Dowtherm A , A_2O_3-Therminol VP1 et A_2O_3-Sylthrem 800 pour.une fraction volumique fixe égale à 4% . Nous avons constaté que la température joue un rôle très important sur la diminution de la viscosité. Le taux diminution de la viscosité des nanofluides (A_2O_3-Dowtherm A , A_2O_3-Therminol VP1 et A_2O_3-Sylthrem 800) sont respectivement 68.71% ,64.32% et 48.31% lorsque la température augmente de 200 à 400°C.

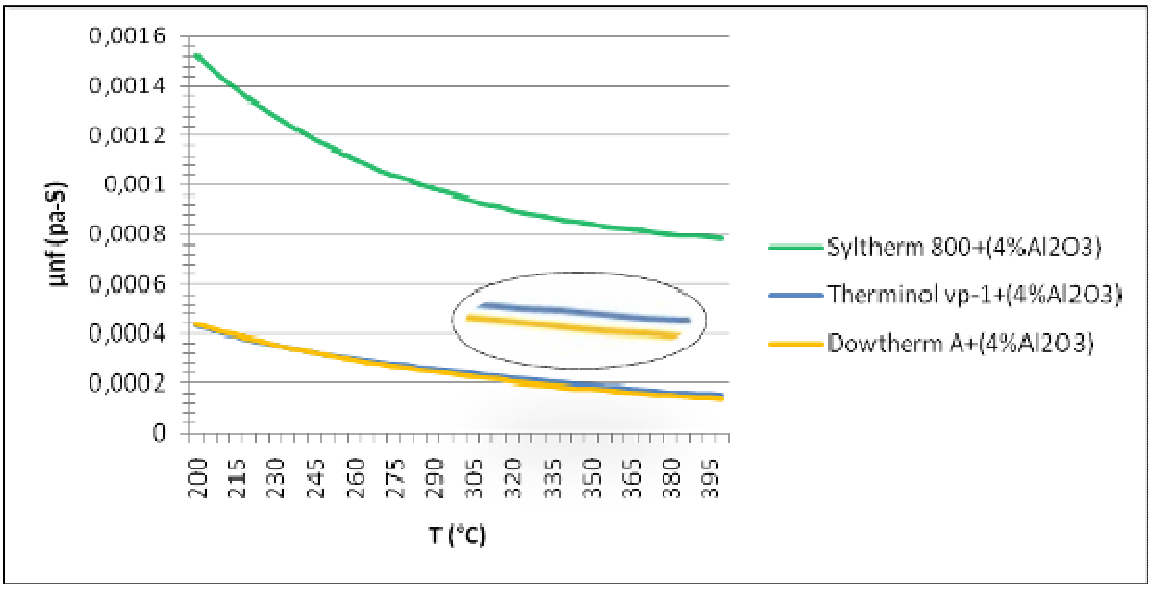


Fig 7: Viscosité dynamique des nanofluides (A_2O_3-Dowtherm A , A_2O_3-Therminol VP1 et A_2O_3-Sylthrem 800) en fonction de la température pour Ø=4% .

Conclusion:

Dans cette étude, nous avons examiné l'influence des nanoparticules sur les propriétés thermophysiques de trois fluides de bases huileux (Sylthrem 800, Dowtherm A, Therminol Vp1). L'étude a été faite dans une plage de température 200°C à 400°C , et pour une fraction volumiqueAl_2O_3. vairée de 0 à 4%. A l'aide du code MATLAB, nous avons élaboré un programme qui nous a permis de réaliser cette étude. Les résultats indiquent ce que suit :

- La masse volumique des nanofluides augmente avec l'augmentation de la fraction volumique et le taux d'augmentation moyenne pour trois nanofluide est de 17.35% .

- La viscosité dynamique du nanofluide (A_2O_3-Dowtherm A) est plus faible par rapport aux autres nanofluides, l'augmentation de la température provoque la diminution de la viscosité de tous les nanofluides et à T= 400 et leurs valeurs tendre vers zéro.

- La conductivité thermique de trois nanofluides (Al_2O_3-Dowtherm A, Al_2O_3-Therminol VP1 et Al_2O_3-Sylthrem 800) est amélioré par rapport à leur fluide de base

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

et le taux d'amélioration est de 11,07%, 11,05% et 11,06% respectivement. A' Ø=4% et T=400°.

- Al_2O_3-Dowtherm, est le nanofluide optimal pour l'utilisation dans les centrales solaire à concentration, Vu leur meilleur conductivité et viscosité par rapport aux autres nanofluide.
- La fraction volumique optimale de nanoparticules Al_2O_3 pour obtenir une meilleure conductivité est de 4%.

Références:

[1] **S. U. S. Choi,** *"Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles," Am. Soc. Mech. Eng.* Fluids Eng. Div. FED, vol. 231, no. January 1995, pp. 99–105, 1995.

[2] **R. Taylor,** *"Thermal Energy Conversion in Nanofluids," no. August, p. 225, 2011.*

[3] **H. Al-Kayiem,** ***S. Lin, and A. Lukmon****, "Review on Nanomaterials for Thermal Energy Storage Technologies," Nanosci. &Nanotechnology-Asia, vol. 3, no. 1, pp. 60–71, 2013, doi: 10.2174/22113525113119990011.*

[4] **"Nanofluides***, l'efficacité à la hausse – Page 2."* .

[5] **G. A. Longo and C. Zilio,** *"Experimental measurement of thermophysical properties of oxide-water nano-fluids down to ice-point," Exp. Therm. Fluid Sci., vol. 35, no. 7, pp. 1313–1324, 2011, doi: 10.1016/j.expthermflusci.2011.04.019.*

[6] **D. P. Kulkarni, D. K. Das, and R. S. Vajjha***, "Application of nanofluids in heating buildings and reducing pollution," Appl. Energy, vol. 86, no. 12, pp. 2566–2573, 2009, doi: 10.1016/j.apenergy.2009.03.021.*

[7] **A. Jordan et al.,** *"Presentation of a new magnetic field therapy system for the treatment of human solid tumors with magnetic fluid hyperthermia," J. Magn. Magn. Mater., vol. 225, no. 1–2, pp. 118–126, 2001, doi: 10.1016/S0304-8853(00)01239-7.*

[8] **C. Kleinstreuer and Z. Xu***, Mathematical modeling and computer simulations of nanofluid flow with applications to cooling and lubrication, vol. 1, no. 2. 2016.*

[9] **S. M. You, J. H. Kim, and K. H. Kim,** *"Effect of nanoparticles on critical heat flux of water in pool boiling heat transfer," Appl. Phys. Lett., vol. 83, no. 16, pp. 3374–3376, 2003, doi: 10.1063/1.1619206.*

[10] **Y. Li, H. Xie, W. Yu, and J. Li,** *"Investigation on heat transfer performances of nanofluids in solar collector," Mater. Sci. Forum, vol. 694, pp. 33–36, 2011, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.694.33.*

[11] **L. Kundan and P. Sharma***, "Performance Evaluation of a Nanofluid (CuO-H 2 O) Based Low Flux Solar Collector," Int. J. Eng. Res. Vol., vol. 112, no. 2, pp. 108–112, 2013.*

[12] **A. Mwesigye, Z. Huan, and J. P. Meyer,** *"Thermal performance and entropy generation analysis of a high concentration ratio parabolic trough solar collector with Cu-Therminol®VP-1 nanofluid," Energy Convers. Manag., vol. 120, pp. 449–465, 2016, doi: 10.1016/j.enconman.2016.04.106.*

[13] **J. A. Eastman, S. U. S. Choi, S. Li, W. Yu, and L. J. Thompson,** *"Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles," vol. 78, no. 6, pp. 718–720, 2001, doi: 10.1063/1.1341218.*

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Optical and mechanical properties of anti-reflective silica thin films

LAOUAMRI Hind

Laboratory of Non Metallic Materials,
Institute of Optics and Precision Mechanics University Setif 1, 19000 – Algeria
hlaouamri@gmail.com

Abstract:
In this work, anti-reflective SiO_2 thin films were prepared by sol gel dip coating method. The optical transmission of soda lime glass was improved from 91% (uncoated glass) to 96%, by optimizing PEG concentration added to the sol gel solution, as a pore generator. Hardness of AR films declines from 5.3 to 4.7 GPa in the PEG amounts range from 0 to 1. The water contact angle measurements demonstrate that our deposited SiO_2 films are super hydrophilic, showing a water contact angle $\theta \langle 7°$. The hydrophilicity characteristic in our silica AR films generates a self-cleaning ability.

Key words: Antireflective, Silica thin films, sol-gel, optical transmission, hardness

Introduction:

Multi functional coatings are more widely used in various optical and optoelectronic structures. The coating shall be transparent, hard enough, and cohesive to the glass surface, to survive in different environmental conditions. To respond to these requirements, developing antireflective coatings with self-cleaning properties is of a great importance [1]. The antireflection property can be achieved by satisfying the low refractive index condition. The most materials used as AR coatings are dielectric materials such as; Silica, Titania and Alumina. Although silica is the most ideal material due to its low refractive index, good durability and environmental resistance [2]. Several methods can be used to prepare the AR coatings, such as sputtering process, physical vapour deposition and sol gel technique [3]. Among this various methods the sol-gel dip coating technology is the most used for producing the AR layers. Obtaining maximum light transmission makes it necessary to use a highly porous material [4].The porous structure of the film can be obtained by using a colloidal solution, or by adding porogen material to the sol gel solution [5], or by using specially designed building blocks [6].

In this work, Polyethylene glycol (PEG) was added during the sol process of sol–gel SiO_2 coating preparation to investigate the effect of PEG addition on the optical and mechanical properties of silica coatings.

Materials and methods:

The sol gel solution was prepared by mixing tetraethylorthosilicate (TEOS), ethanol (EtOH), nitric acid (HNO_3) and distilled water. The molar ratio was as follows H_2O: EtOH: TEOS: HNO_3=1:3.5:0.35:0.005 [2]. A relevant amount of polyethylene glycol (PEG) was added as a pore generator. Before coating, the soda lime glass samples were cleaned with soaped water and rinsed with distilled water. The solutions were applied on the substrate on both sides by dip coating.The withdrawal rate was 8 cm min^{-1}. And afterwards the samples were introduced in the oven for being heat treated at 500°C for 10 minutes.

The samples were analyzed by UV–vis spectroscopy in the range 200–1100 nm to obtain the transmittance using a Perkin Elmer Spectrometer (type Lambda 950 UV–vis). The optical transmission was determined at λ = 550 nm. Based on recorded spectra, refractive index of single layers was estimated. The surfaces were observed by Atomic force microscope.

The assessment of mechanical properties of thin films is usually performed with depth sensing indentation. Hardness measurements were performed with a Qness Q30M instrument, using 2 mN force wich was suitably matched to the physical thickness of the SiO_2 layers, the loading time was 15s. Values of hardness are averaged from 5 indentations.

The wetting behaviour of coatings is a significant phenomenon for its practical usage in real-world applications. The surface wettability of SiO_2 AR coatings was determined by using a drop shape analyzer Rame-hart instrument.

Results and discussions:

To study the antireflective effect of silica deposited films, the transmittance of the coated glasses was measured. Fig. 1 shows the optical transmission of the different samples with different content of PEG.

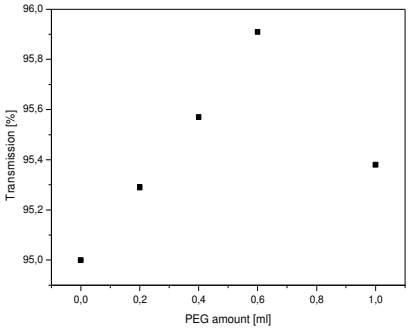


Fig. 1 Transmittance of the coated glasses versus the PEG amount.

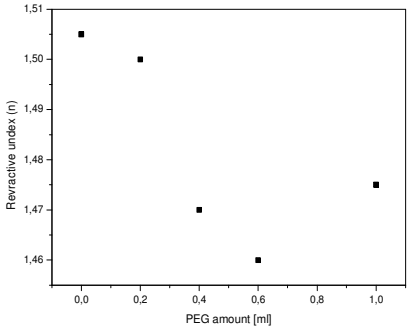
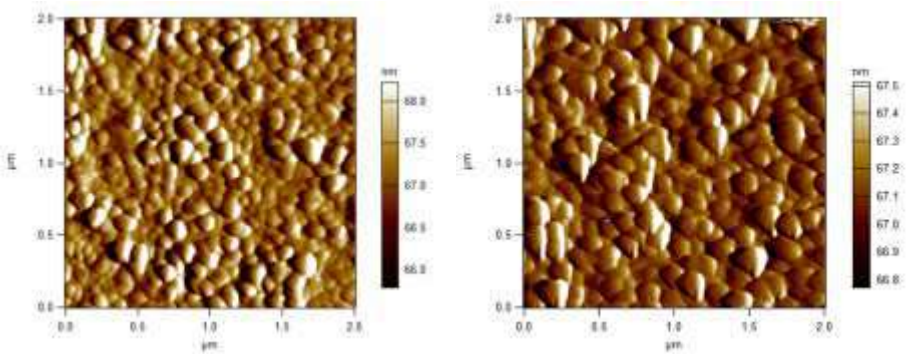


Fig. 2 Refractive index of SiO_2 films as a function of PEG amount.

As shown in the figure, the transmittance of the coated glasses is clearly higher than the as received glass, which has an optical transmittance of 91.6%. The silica films with no additive produces a slight increase of transmittance. While the optical transmission improves with the polyethylene glycol additive content, reaching 96% for 0.6 PEG concentrations, that is a 4.4% increase with respect to the uncoated glass. Beyond this, the transmission decrease. This decrease is may be due to the large pores causing multiple reflections of incident lights in the hollow of silica nano particles [7].

Refractive indexes of the coatings were determined by analysing the transmittance spectra of the samples. Fig. 2 shows the variation of the refractive index of the SiO_2 layers with different content of PEG. We note a decrease in values of the refractive index of silica films, with the increase in the amount of polymer added to the sol gel solution, until the value 0.6 PEG; wich justifies the increasement of the transmission of coated glasses. In fact, during the heat treatment, the compound added to the silica sol gel, is removed, generating pores inside the silica films. This leads to a lower refractive index of the SiO_2 layers. After that, there is an increase in the value of the refractive index.

Fig.3 shows the surface morphology of silica layer deposited on soda lime glass, with (a) 0.6, and (b) 1 PEG additions.



(a) (b)

Fig. 3 AFM image of deposited layers with PEG addition.

As revealed in fig. 3, it is notable that the deposited layer does not show cracks, and it is porous. The size of pores increase with increasement of PEG addition. As mentioned earlier during the heat treatment, the organic constituent added to the synthesized sol gel solution, is removed, generating pores inside the silica films.

Coated glass should have not only high transmittance, but also self cleaning ability. The contact angle parameter (CA) is employed to describe the hidrophobicity or the hydrophilicity of a surface. The CA measurements were performed at three different locations on AR coatings and the average result is reported for accuracy.

Fig. 4 illustrates the relationship between water contact angle and PEG amounts added to the sol gel solution.

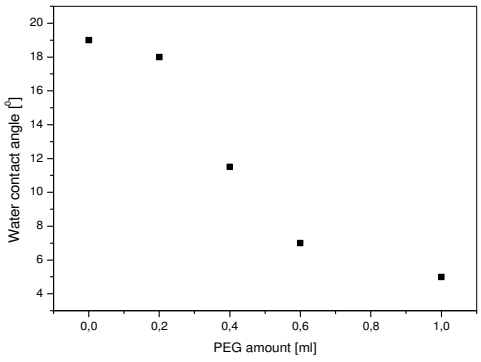


Fig. 4 Water contact angle of SiO_2 films as a function of PEG amount.

As revealed in fig. 4, the contact angle decrease with an increase in the amount of polyethylene glycol added. According to Xin Due et al. [7], this may be due to the increasement in the number of pores and in surface roughness, which would lead to a larger contact area between water droplet and coating. This agrees with the AFM images shown in Figure 3.

Fig. 5 illustrates the relationship between hardness and PEG amounts added to the sol gel solution. Hardness declines from 5.32 to 4.77 GPa in the PEG amounts range from 0 to 1.

This change can be attributed to the less dense structure of the films prepared at higher amounts of polyethylene glycol added.

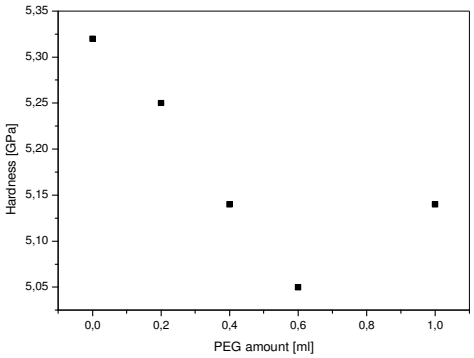


Fig. 5: Hardness of SiO_2 films as a function of PEG amount.

Conclusion:

In this work, the optical transmittance of soda lime glass was increased by preparing silica antireflective films, by sol gel dip coating method. The films properties were controlled by varying polyethylene glycol concentration added to the sol gel solution as a pore generator.

-A PEG amount of 0.6 was considered as an optimum value at which the transmission was increased by ≈ 4.5%.

-A decrease in values of the refractive index was recorded with the increase in the amount of polymer added.

-Water contact angle measurements showed that our silica AR films generates self cleaning ability, wich allows them to be employed in different optic applications.

-The antireflective SiO_2 thin films with enhanced hardness are a good candidate to be used as a protective coating in, ophthalmics, automotive or flat panel displays industry.

References:

[1]: **Lin Yao, Junhui He,** (2014), Recent progress in antireflection and self-cleaning technology – From surface engineering to functional surfaces, Progress in Materials Science 61:94–143.

[2]: **M. C. Baustia, A. Morales**, (2003), Silica antireflective films on glass produced the sol-gel method, Solar energy materials and solar cells 80: 217-225,.

[3]: **Y. Yuan, Y. Chen, W. L. Chen, R. J. Hong**, (2009), Preparation, durability and thermostability of hydrophobic antireflective coatings for solar glass covers, Solar energy 118 : 222-231.

[4]: **G. San Vicente, R. Bayon, N. German, A. Morales**, (2009), Long term durability of sol-gel porous coatings for solar glass covers, Thin solid films **517(10)** : 3157-3160.

[5]: **Florian Weisinger, Gema San Vicente, Aranzazu Fernandez-Garcia, Florian Sutter, Angel Morales, Robert pitz-Paal**, (2018), Sandstorm erosion testing of anti-reflective glass coatings for solar energy applications, Solar Energy Materials and Solar Cells 179 : 10-16.

[6]: **Xin Du, Junhui He**, (2011), Facile Fabrication of Hollow Meso porous Silica Nanospheres for Super hydrophilic and Visible/Near-IR Antireflection Coatings, Chem. Eur. J. 17 : 8165 – 8174.

[7]: **Ahn J. S., Hammond P. T., Rubner M. F. & Lee I.**, (2005), Self-assembled particle monolayers on polyelectrolyte multilayers: particle size effects on formation, structure, and optical properties, Colloid. Surface. A: Physicochem. Eng. Aspects 259 : 45–53.

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Theoretical investigation of the optical properties of the Hg_2CuTi-type full-heusler compound Ti_2NiGa

Walid MENASRI
PHD student, Physics department, Faculty of science, University of M'sila,
28000 M'sila, Algeria, e-mail: walid.menasri@univ-msila.dz

Sabah FETAH
Pr, Physics department, Faculty of science, University of M'sila, 28000
M'sila, Algeria, e-mail: sabah .fetah@univ-msila.dz

Abstract:

We used the density functional theory to study the optical properties of Hg2CuTi-type full-heusler compound Ti_2NiGa, after confirming the stability of its cubic cell structure at optimized lattice constant (a_0) 6.1 A^0. The study was carried out using the full potential linearized augmented plane wave approaches. And by using the generalized gradient approximation for solids to treat the exchange-correlation effects in addition to the (TB-mBJ).

The ferromagnetic compound shows a Half-metallic behavior with an indirect band gap ($\Gamma - X$) of 0.61 eV and a total magnetic moment of 3μB . The optical properties were predicted and the spectra of the real and imaginary parts of the permittivity, reflectivity function, the absorption coefficient, were analyzed. These calculations show thatwe can use the material as optical switch or filter since the real part of the dielectric function lies in the visible region (1.7–3.3 eV) and show transitions from dielectric to metallic at ranges of visible energies.

Key words: Electronic properties, half metallic, ferromagnetism, magnetic moment, spin polarization, optical conductivity

Introduction:

The full heusler alloys are classified in ferromagnetic compounds of half-metallic property, they have attracted significant attention due to their ability to have 100 % spin polarization at the Fermi level and their high curie temperature [1]. They are promising for various practical applications in the field of smart materials and spintronics, these compounds have a X2YZ chemical formula it crystallizes in a four interpenetrating face-centered-cubic lattices with l21 structure of the Hg_2CuTi-type (space group F43m). In this work, we are interested to study the optical properties of the Ti2NiGa compound, since they have not been previously calculated in order to complete the theoretical work of this compound and provide reference data to experimenters, and predict new technological applications for this material.

Computational details:

The actual ab-initio study is based on the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW)[2] method which is predicated on the density functional theory (DFT) as implemented within the Vienna package Wien2k. The exchange-correlation effects [3] were treated within the version of the generalized gradient approximation, namely GGA-PBEsol, [4-6] which is known to yield better results for solids. Additionally, the problem of underestimating the band gap energy is remedied by the utilization of the Tran-Blaha modified Becke-Johnson approximation (TB-mBJ)[7], which allows one to offer a far better description of the band-gap energy.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

When calculating, we chose the R_{mt} value so that it would be as large as possible without overlapping them, angular momentum (the potential and charge density representations) is L_{max} = 10 and for the first brillouin zone integration we use 1000 k-points In order to accomplish the energy convergence, the total energy variation was smaller than 0.0001 Ry/atom . These calculation parameters were chosen after careful convergence tests.

Results and discussions:

Structural properties

The full Heusler alloys of categorie the inverse Hg_2CuTi-type system (XXYZ) having cubic structure consisting of four locations in unit cell: A (0, 0, 0), B (1/4, 1/4, 1/4), C (1/2, 1/2, 1/2) and D (3/4,3/4, 3/4)[8]. (Fig. 1)

The lattice constant for Ti_2NiGa has been calculated by optimizing the total energy with respect to the volume of the unit cell as shown in Fig.2 by using Birch–Murnaghan equation of state. The lattice constant α (Å) corresponding to the equilibrium volume, bulk modulus B_0 and derivative of bulk modulus B_0'evaluated using this unit cell volume at zero pressure are given in table 1. The results indicates that the Ti_2NiGa compound, in ferromagnetic phase, is stable at optimized lattice constant (a_0) 6.1 A^0. We found that the computed lattice constant is in reasonable agreement to the theoretical calculations of Huang and all[9] while the bulk modulus values is not mentionned in the paper.



Fig1. Lattice view of Ti_2NiGa.

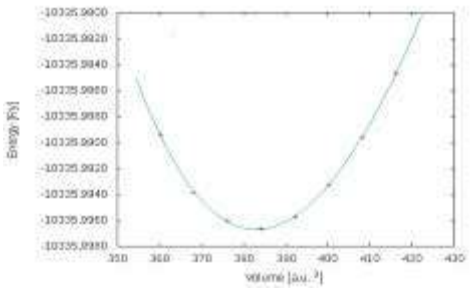


Fig2. Volume optimization plot for Ti_2NiGa.

Table 1. Calculated equilibrium lattice constant α (Å), bulk modulus B (GPa) and first order derivative B' for Ti_2NiGa.

Ti_2NiGa	a_0 (Å)	β(Gpa)	β‘
This work	6.1002	141.5722	4.1245
Other work	6.1666[9]	-	-

Electronic and magnetic properties

The electronic band structure calculations are done in the equilibrium state to predict the electronic nature of Ti_2NiGa compound . The majority and minority spins band structures of the compound are plotted in terms of the high symmetry direction of the first Brillouin zone shown in (Fig. 3). For Ti_2NiGa the spin-up band structure has metallic properties while spin-dn band structure exhibit semi-conductivity. It can be seen that the of the compound has half-metallic nature with an

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

indirect transition (Γ-X), the maximum of minority-spin valence bands is at -0.30 eV and the minimum of conduction bands is at 0.25 eV. Therefore there is a direct gap of 0.55 eV which is in good agreement with the values reported in the literature.

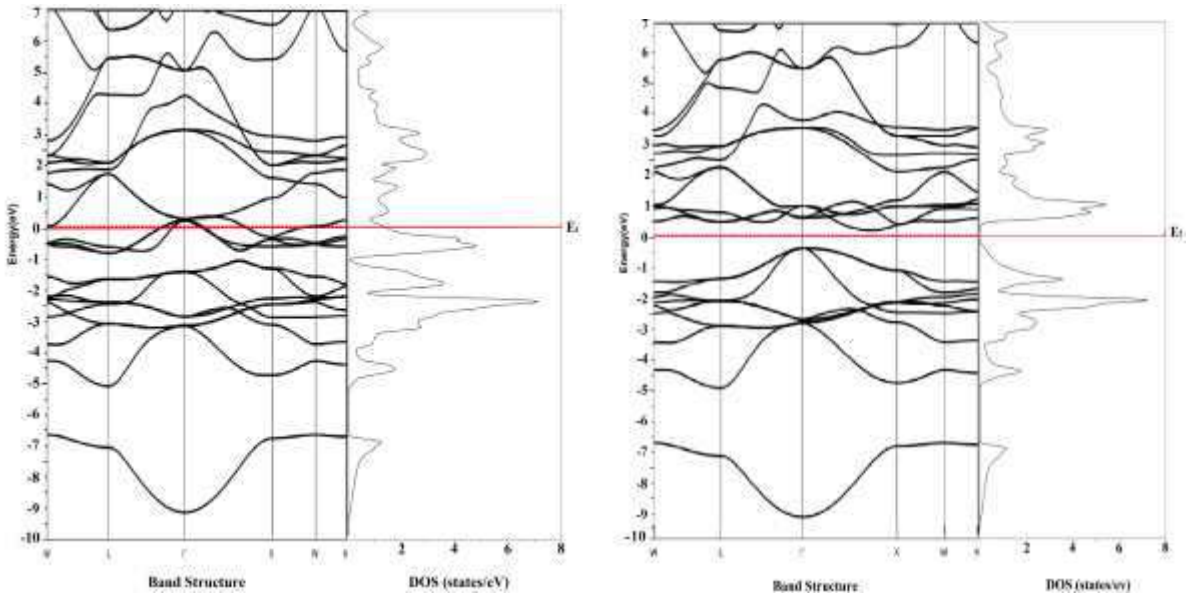


Fig3. Total DOS and band structure with TB-mBJ for Ti_2NiGa full-heusler alloy at equilibrium a_0 for (a) up-spin and (b) dn-spin and the zero of energy is at Fermi energy level (Ef).

The total and partial densities of states (DOS) for Ti_2NiGa compounds are also computed and shown in (Fig. 4). The compound has a half-metallic property and 100 % spin polarization at the Fermi level due to the difference between the minority-spin channel and majority-spin channel. Regarding the Partial Density of State (PDOS) of Ti, Ni and Ga atoms illustrated in (Fig. 4), it can be seen that the electronic properties of the compound generally depend on the distribution of states around the Fermi level. On the other hand, in full Heusler Ti2NiGa, distribution of states in vicinity of the Fermi level is dominantly related to 3d orbitals of Ni and Ti atoms and states of Ga have little contribution.

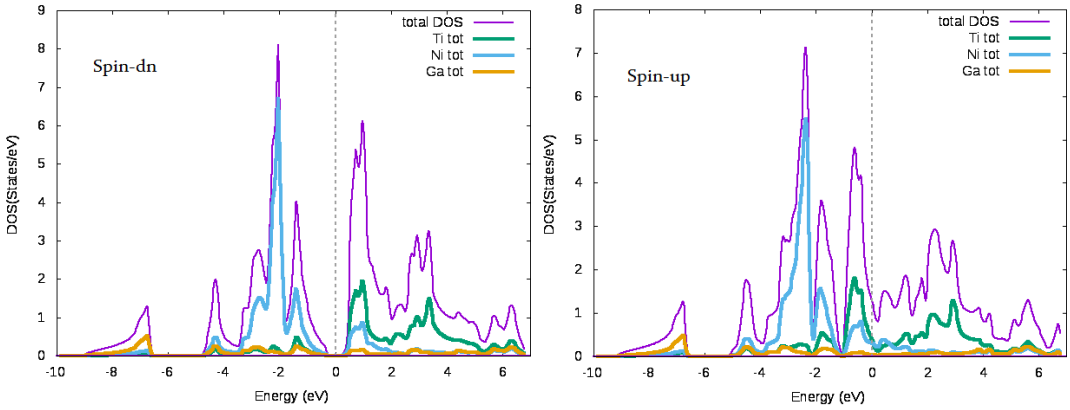


Fig4. Spin-dependent total and partial densities of states with TB-mBJ for Ti_2NiGa full-heusler alloy at equilibrium a_0

Spin-polarization calculation shows that the total magnetic moment of Ti2NiGa is 3.00μB, which means that the ferromagnetic couplings exist, which agrees with the analysis of DOS very well.

Optical Properties

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

The optical properties calculations consist in the study of the response of a material through different bands of the spectrum of incident electromagnetic waves [10]. The figures (Fig5, Fig6) represent the variation of the optical parameters as a function of absorption energy which are important in technological application such us optoelectronic and photovoltaic devices[11-13].

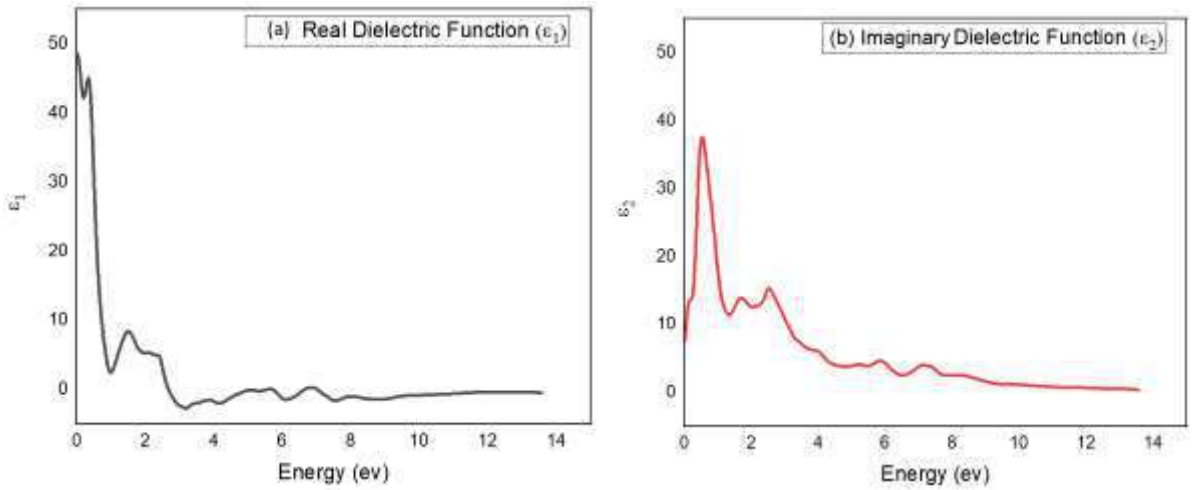


Fig5. Energy-dependent dielectric function of Ti_2NiGa Heusler alloy.

The real ε_1 is relevant to anomalous dispersion and polarization. In (Fig. 5a), trends of the dielectric function with the energy of incident photon are shown. The maximum value of ε1 is 48.6 at zero energy. It crosses the zero value at 2.7 eV. These calculations in the visible region show that we can use the material as filter since or optical switch. The imaginary ε_2 is relevant to the energy loss in the material in (Fig. 5b), There is one peak in the visible region of the imaginary part with value of 37.19 at energies 0.55 eV, both the ε_1 and ε_2 decreased as the photon energy increased, and vice-versa.
The refractive index (n) of Ti2NiGa in (Fig. 6e), is found to be 7 in the infrared region and the value of n decreases as energy increases. It is clear that refractivity tends to zero in the ultraviolet region where the refractive index increases and refraction starts on the interaction between the material and incident light. The extinction coefficient (K) in (Fig. 6g), is related to absorption of incident light on interaction with the material and the maximum value of K is at energy of 0.66 eV in the infrared region. The optical conductivity (σ) displayed in (Fig. 6c), resulted from an increasing number of holes in the valence bands and electrons in the conduction bands. σ exhibited maximum value of optical conductivity is observed 4.7x 10^{15} per sec in the visible region at 2.57 eV .The next most optically conductive peak appears in ultraviolet energy region at 5.86 eV, 7.14 eV with values of 3.3x 10^{15} per sec and 3.5x 10^{15} per sec, respectively. Other peak appears in infrared region are present at 0.69 eV with values of 2. 7x 10^{15} per sec. (Fig. 6d) demonstrates that at zero energy is 56% reflectivity of total radiation and it is increase with increasing energy with a maximum value of 59%.at 0.44ev. Absorption coefficient and energy losses are zero initially and increase with the increase in incident energy (Fig. 6h and f). The absorption explains the transformation of optimal photon energy to the material's efficiency are shown Maximum value of 328x10^4 per cm observed at 8.91 eV in the ultraviolet range, while maximum energy loss is observed in the ultraviolet range with a value of 1.33 is at 13.12 eV.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

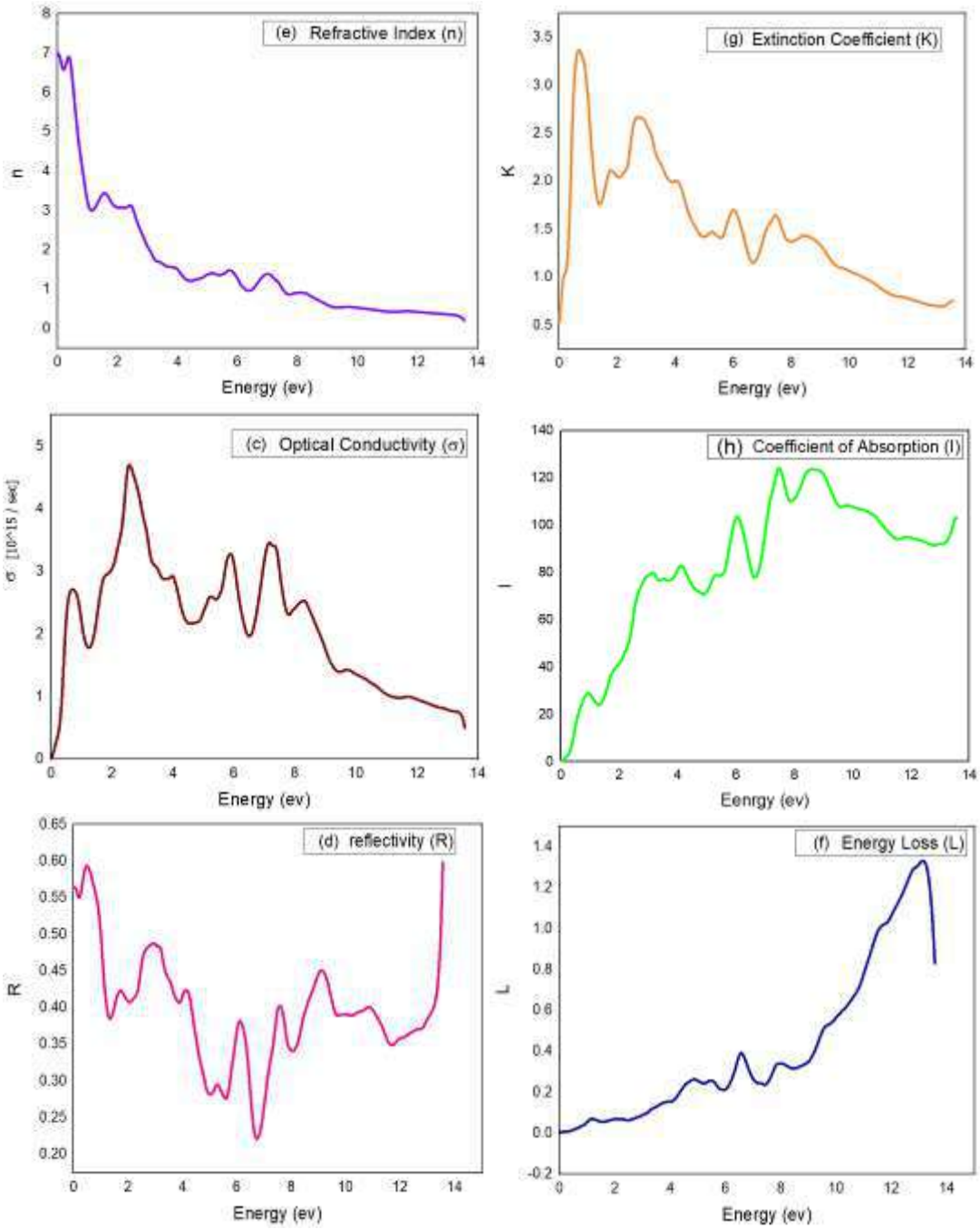


Fig6. (g) exitinction coefficent (e) refractive index (c) optical conductivity ,(h)coefficient of absorption , (d)reflectivity and (f)energy less for Ti_2NiGa compound

Conclusion:

We have computed the structural, electronic, magnetic and optical properties for the full-heusler compound Ti2NiGa. The electronic properties in spin-dn channel reveal the half-metallic ferromagnetism behavior with an indirect band gaps (Γ-X) equal to 0.61 eV. The magnetic properties, it is noted that the total magnetic moment equal to 3μB. These calculations show that we can use the material as photoelectric applications such as thermal diode, photo diode, and optical switch for infrared to visible energy.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

References:

[1] J De-Boeck, W Van-Roy, V Motsnyi, Z Liu, K Dessein and G Borghs Thin Solid Films 412 3 (2002)
[2]P Blaha, K Schwarz, P Sorantin and S B Trickey Comput. Phys. Commun. 59 399 (1990)
[3]P Blaha, K Schwarz, G K H Madsen, D Kvasnicka and J Luitz, WIEN2 k An Augmented PlaneWave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Wien: Technishe Universitat) (2012)
[4]J P Perdew and al. Phys. Rev. B 46 6671 (1992)
[5]J P Perdew, K Burke and M Ernzerhof Phys. Rev. Lett. 77 3865 (1996)
[6]J P Perdew, K Burke and M Ernzerhof Phys. Rev. Lett. 78 1396 (1997)
[7] F. Tran and P. Blaha, Phys. Rev. Lett. 102 226401 (2009)
[8] Kandpal, H.C., Fecher, G.H., Felser, C. J. Phys. D, Appl. Phys. 40, 1507 (2007)
[9] H.M. Huang, S.J. Luo, K.L. Yao. J Supercond Nov Magn. 27, 1579 (2014)
[10]] H.X. Zhu, P.X. Zhou, X. Li, J.M. Liu, Phys. Lett. A 378 2719 (2014)
[11] S. Wang, H. Tian, C. Ren, J. Yu, and M. Sun, Sci. Rep. 8, 1 (2018).
[12] Y. Luo, S. Wang, H. Shu, J.P. Chou, K. Ren, J. Yu, and M. Sun, Semicond. Sci. Technol. 35, 125008 (2020).
[13] S. Wang, C. Ren, H. Tian, J. Yu, and M. Sun, Phys. Chem. Chem. Phys. 20, 13394 (2018).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

K-shell fluorescence yield for light elements with 4≤Z≤15

K. Meddouh,
Department of Matter Sciences, Faculty of Sciences and Technology, Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Arreridj 34030, Algeria.
Laboratory of Materials Physics, Radiation and Nanostructures (LPMRN), University of Mohamed El Bachir El Ibrahimi, Bordj-Bou-Arreridj 34030, Algeria.
Corresponding author. Tel. /Fax (+213) 035862230. E-mail address: kaouther.meddouh@univ-bba.dz

A. Kahoul,
Department of Matter Sciences, Faculty of Sciences and Technology, Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Arreridj 34030, Algeria.
Laboratory of Materials Physics, Radiation and Nanostructures (LPMRN), University of Mohamed El Bachir El Ibrahimi, Bordj-Bou-Arreridj 34030, Algeria.

S. Daoudi,
Department of Matter Sciences, Faculty of Sciences and Technology, Mohamed El Bachir El Ibrahimi University, Bordj-Bou-Arreridj 34030, Algeria.
Laboratory of Materials Physics, Radiation and Nanostructures (LPMRN), University of Mohamed El Bachir El Ibrahimi, Bordj-Bou-Arreridj 34030, Algeria.

Abstract:

The analytical methods based on X-ray fluorescence have a great importance for a number of practical applications in a variety of fields including the medical research and treatments (such as cancer therapy). Over the years, a large quantity of experimental data were reported in the literature for K shell fluorescence yields (ω_K). In this paper, the existing experimental data taken from different sources were used to calculate empirical ω_K for light elements from $_4$Be to $_{15}$P. The recommended weighted average values (ω_{K-WR}) for each element are interpolated by using the famous analytical function $[\omega_{K-WR}/(1-\omega_{K-WR})]^{1/4}$ vs Z to deduce the empirical K-shell fluorescence yields [2]. The results are compared with available data from other authors.

Key words: Empirical fluorescence yields, K-shell fluorescence yields, weighted average values.

Introduction:

Analytical methods have found wide practical applications in a variety of fields, including, for example, atomic physics, chemical X-ray fluorescence surface analysis, and medical research. Thus, precise fluorescence yields (ω_K) are among the most important parameters required. The fluorescence efficiency of the K-shell of an atom is defined as the probability that a gap in the K-shell is filled by a radiative transition. Several methods have been made to calculate this parameter using an empirical or semi-empirical (by adjusting the experimental data), theoretical or experimental model, for a wide range of elements. In this paper new empirical method were presented for the calculation of the K shell fluorescence yields for $4 \leq Z \leq 15$ elements, several attempts were made in the past to measure and estimate the average K-shell fluorescence yields for a wide range of elements. Theoretical values of K-shell Fluorescence yields were obtained for elements in the atomic number range $4 \leq Z \leq 54$ by **McGuire (1969-**

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

1970) [3] using the Hartree-Fock-Slater model. **Kostroun et al. (1971)** [4] presented a computation for elements in the range 10 ≤ Z≤ 70 by using non-relativistic hydrogenic wave functions. Then, For the measured and calculated values, the authors adopted different methods; these methods vary depending on the experimental conditions such as ionization process, the target material and the detectors, K-shell fluorescence yields for a wide range of elements in a tabular form. **Fink et al. (1966)** [5] was reviewed the experimental K-shell fluorescence yields data published before 1966 (about 143 values for elements with 6 ≤ Z≤ 93). **Bambynek et al. (1972)** [6] table regrouping experimental K-shell fluorescence yields from aluminum to uranium (Z=13–92); a total of 71 values are then collected from the literature between 1955 and 1972. **Krause (1979)** [7] compiled K-shell fluorescence yields which were adopted values for elements 5≤ Z≤ 110 in the period between 1973 and 1993. **Hubbell et al. (1994)** [8] table regrouping experimental data published in the period 1978–1993 (the table has 126 values) for elements with 11 ≤ Z ≤ 99. **Kahoul et al. (2011)** [9]compiled K-shell fluorescence yields published from 1994 to 2007 (about 99 new measurements). **Kahoul at al. (2012)** [10] table regrouping experimental K-shell fluorescence yield values that were reported in the literature from 1994 to 2011 (about 341 new measurements) for elements with 14 ≤ Z ≤ 92. **Daoudi et al. (2015)** [11] was reviewed the experimental K-shell fluorescence yields data published in the period between 1934 and 2015 (about 143 values for elements with 3 ≤ Z≤ 99).

Problematic:

Theoretical, experimental and analytical methods of calculating of K-shell fluorescence yield were not able to give the values for all elements (especially for light elements namely from $_4$Be to $_9$F), so we applied a new method to calculate the values of these elements using the interpolation method. In this study new parameters were presented for the calculation of the *K*-shell fluorescence yields for elements from $_4$Be to $_{15}$P. The results were compared with the other theoretical, experimental and semi-empirical values reported in the literature. Reasonable agreement was typically obtained between our result and other works.

Computational method:

Several authors have deduced K-shell fluorescence yield values used different methods; these methods vary according to the changing experimental conditions such as ionization process, the target material, the detectors, ect. The measured K-shell fluorescence yield values that were reported in the literature from 1953 to 2016 (about 32 measurements) were used to deduce a new empirical K-shell fluorescence yields for elements in the atomic range 4≤Z≤15. The weighted average values $\bar{\omega}_{K-W}$ for different measurement for each element, were calculated using the formula [8]:

$$\bar{\omega}_{K-W} = \left(\sum_{i=1}^{N}(\Delta\bar{\omega}_i)^{-2}\right)^{-1}\sum_{i=1}^{N}\left(\frac{\bar{\omega}_i}{(\Delta\bar{\omega}_i)^2}\right) \quad (1)$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

With, $\bar{\omega}_i$ is the average experimental M-shell fluorescence yield, $\Delta\bar{\omega}_i$represent the uncertainty of the experimental values and *N* is the number of experimental data. The weighted average values $(\bar{\omega}_{K-W})$ were used to calculate the empirical K-shell fluorescence yields. First, we have presented the quantities $\left(\frac{\bar{\omega}_{K-W}}{1-\bar{\omega}_{K-W}}\right)^{1/4}$ as function of Z, with $\bar{\omega}_{K-W}$ is the *weighted average values* for K-shell fluorescence yields. The reduced weighted average data $\left(\frac{\bar{\omega}_{K-W}}{1-\bar{\omega}_{K-W}}\right)^{1/4}$ are plotted in Figure 1 as a function of the atomic number Z. Consequently, we used a function for these interpolations:

$$\left(\frac{\bar{\omega}_{K-W}}{1-\bar{\omega}_{K-W}}\right)^{1/4} = f(Z) = \sum_{n=0}^{3} a_n Z^n \qquad (2)$$

with: $a_0 = 0.03556 \pm 0.2259$, $a_1 = 0.01654 \pm 0.08344$, $a_2 = 0.00202 \pm 0.00948$ and $a_3 = (-0.78547 \pm 3.34772) \times 10^{-3}$

For the determination of empirical *K* shell fluorescence yields, the formula (2) can be rewritten as:

$$\omega_{\text{K-emp}} = \frac{(f(Z))^4}{\left(1+(f(Z))^4\right)} \qquad (3)$$

with: $f(Z) = 0{,}03556 + 0{,}01654 \times Z + 0{,}00202 \times Z^2 - 0{,}000078547 \times Z^3$

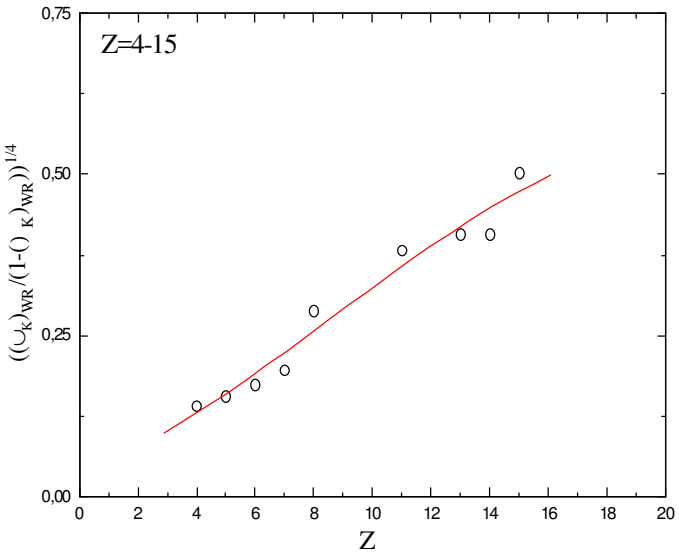


Figure 1. The distribution of the reduced experimental data $\left(\frac{\bar{\omega}_{K-W}}{1-\bar{\omega}_{K-W}}\right)^{1/4}$ as a function of atomic number Z for the Z-group $4 \leq Z \leq 15$. The curve is the fitting according to formula 1.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Results and discussions:

Table 1 presents our average K-shell fluorescence yields according to equations (2) for the elements in the atomic range $4 \leq Z \leq 15$. In the same table we have also presented the theoretical calculation and experimental results.

Table 1. Empirical (this work), theoretical, fitted and experimental (other works) average K-shell fluorescence yields for all elements in the region $4 \leq Z \leq 15$.

Z-element	This work	Other work							
		Theo		Fitt					Exp
	Emp	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	
Z = 4, Be	0.00027	–	–	0.00016	–	0.00029	–	0.00036	0.00036[h]
Z = 5, B	0.00063	–	–	0.00045	–	0.00069	–	0.00075	0.00057[h]
Z = 6, C	0.00132	–	0.0024	0.00101	0.0028	0.00141	–	0.00145	0.00088[h]
Z = 7, N	0.00248	–	0.0047	0.00198	0.0052	0.00258	–	0.0026	–
Z = 8, O	0.00434	–	0.0077	0.00351	0.0083	0.00435	–	0.0044	0.00688[i]
Z = 9, F	0.00710	–	0.0115	0.00579	0.013	0.00691	–	0.00707	–
Z = 10, Ne	0.01095	0.0204	0.0164	0.00902	0.018	0.01045	–	0.01088	–
Z = 11, Na	0.01605	0.0240	0.0224	0.01340	0.023	0.01519	0.01887	0.01612	0.02100[j]
Z = 12, Mg	0.02243	0.0272	0.0301	0.01920	0.03	0.0213	0.02337	0.0231	–
Z = 13, Al	0.03001	0.0333	0.0398	0.02650	0.039	0.0291	0.03127	0.03209	–
Z = 14, Si	0.03856	0.0441	0.0514	0.04690	0.05	0.0387	0.04327	0.04337	0.04800[j]
Z = 15, P	0.04769	0.0572	0.0653	0.06030	0.063	0.0504	0.05947	0.0571	–

(a): Kostroun et al. (1971b) [4]
(b): Walters and Bhalla (1971) [12]
(c): Bambynek et al. (1972) [6]
(d): Krause (1979) [7]
(e) : Hubbell et al. (1994) [8]
(f) : Kahoul et al. (2012) [10]
(g): Daoudi et al (2015) [11]
(h) : (Feser., 1972) [13]
(i) : (Hönicke et al., 2016) [14]
(j) : (Rani et al., 1988) [15]

In order to present the deviation of the various empirical K-shell fluorescence yields, figure 3 show the theoretical calculation of Kostroun et al. (1971b) [4], Walters and Bhalla (1971) [12]; the empirical values of Bambynek et al. (1972) [6], Krause (1979) [7], Hubbell et al. (1994) [8], Kahoul et al. (2012) [10], Daoudi et al (2015) [11]; the experimental measurement of (Feser., 1972) [13], (Rani et al., 1988) [15], (Hönicke et al., 2016) [14]; and the empirical results deduced from equations (3) as function of Z. It can be seen that the present empirical average K-shell fluorescence yields are in good agreement with the theoretical, fitted and experimental values for all elements in the range of $4 \leq Z \leq 15$.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

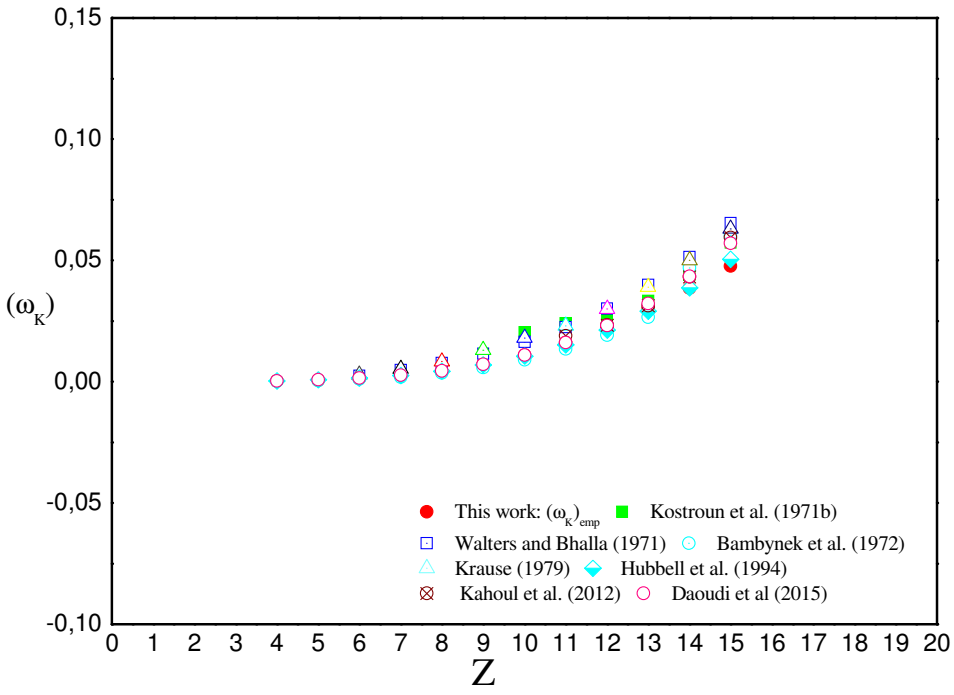


Figure 2. The investigated empirical K-shell fluorescence yields compared to their corresponding values for the theoretical calculation of Kostroun et al. (1971b) [4], Walters and Bhalla (1971) [12]; the empirical values of Bambynek et al. (1972) [6], Krause (1979) [7], Hubbell et al. (1994) [8], Kahoul et al. (2012) [10], Daoudi et al (2015) [11]; the experimental measurement of (Feser., 1972) [13], (Rani et al., 1988) [15], (Hönicke et al., 2016)[14]; as a function of the atomic number Z.

Conclusion:

The average K-shell fluorescence yield measurements reported in the literature were used to deduce the empirical average K shell fluorescence yields. A new set of average K-shell fluorescence yields were determined using simple methods for elements in the atomic region $4 \leq Z \leq 15$. The deduced empirical fluorescence yields according to the different procedures were generally in a good agreement with other groups. In addition to the available experimental and theoretical K shell fluorescence yields, the present values can be added to the databases and our results are important for future measurements in the field of atomic inner-shell ionization processes and other application in physical chemistry.

References:

[1] S. Daoudi, A. Kahoul, N. Kup Aylikci, J.M. Sampaio, J.P. Marques, V. Aylikci, Y. Sahnoune, Y. Kasri, B. Deghfel. At. Data Nucl. Data Tables 132, 101308 (2020).
[2] N. Kup Aylikci, V. Aylikci, A. Kahoul, E. Tirasoğlu, I.H. Karahan, E. Cengiz. Phys. Rev. A 84(4), 042509 (2011).
[3] McGuire, E.J., 1969. K-shell Auger transition rates and fluorescence yields for elements Be–Ar. Phys. Rev. 185, 1–6.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

McGuire, E.J., 1970. K-shell Auger transition rates and fluorescence yields for elements Ar–Xe. Phys. Rev. A 2, 273–278.
[4] Kostroun, V.O., Chen, M.H., Grasemann, B., 1971b. Atomic radiation transition probabilities to the 1s state and theoretical k-shell fluorescence yields. Phys. Rev. A 3, 533–545.
[5] Fink, R.W., Jopson, R.C., Mark, H., Swift, C.D., 1966. Atomic fluorescence yields. Rev. Mod. Phys. 38, 513–540.
[6] W. Bambynek, B. Crasemann, R. W. Fink, H. U. Freund, H. Mark, C. D. Swift, R. E. Price and P. V. Rao, Rev. Mod. Phys. **44**, 716-813 (1972).
[7] M.O. Krause, J. Phys. Chem. Ref. Data **8**, 307-327 (1979).
[8] J. H. Hubbell, P. N. Trehan, N. Singh, B. Chand, D. Mehta, M. L. Garg, R. R. Garg, S. Singh and S. Puri, J. Phys. Chem. Ref. Data **23**, 339-364 (1994).
[9] Kahoul, A., Abassi, A., Deghfel, B., Nekkab, M., 2011. K-shell fluorescence yields for elements with 6rZr99. Radiat. Phys. Chem. 80, 369–377
[10] A. Kahoul, V. Aylikci, N. K. Aylikci, E. Cengiz and G. Apaydın, Rad. Phys. Chem. **81**, 713-727 (2012).
[11] Daoudi, S., Kahoul, A., Sahnoune, Y., Deghfel, B., Kasri, Y., Khalfallah, F., … Nekkab, M. (2015). New K-shell fluorescence yields curve for elements with $3 \leq Z \leq 99$. Journal of the Korean Physical Society, 67(9), 1537–1543.
[12] Walters, D.L., Bhalla, C.P., 1971. Z dependence of the K-LL Auger rates. Phys. Rev. A 3, 519–520.
[13] K. Feser, Phys. Rev. Lett. 28, 1018 (1972).
[14] Hönicke, P., Kolbe, M., Krumrey, M., Unterumsberger, R., & Beckhoff, B. (2016). Experimental determination of the oxygen K-shell fluorescence yield using thin SiO 2 and Al 2 O 3 foils. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 124, 94–98.
[15] Rani, A., Koshal, R. K., Chaturvedi, S. N., & Nath, N. (1988). Photon-excited K X-ray fluorescence cross-section measurements for some low-Z-elements. X-Ray Spectrometry, 17(2), 53–54.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Effect of metal oxide semiconducting buffer layers on the efficiency of heterojunction photovoltaic cells.

Chahrazed Bendenia
Dr(MCB), Laboratory of Electromagnetism and Guided Optics, University Abd El Hamid Ibn Badis, Mostaganem 27000, Algeria,
bendenia.chahrazed@yahoo.com ou chahrazed.bendenia@univ-mosta.dz

Hanaa Merad–Dib
Dr(MCB), SEA2M, Laboratoiry of Structure, Development and Application of Molecular Materials, University Abd El Hamid Ibn Badis, Mostaganem 27000, Algeria, *merad_hanae@yahoo.fr*

Souhila BENDENIA
Pr, SEA2M, Laboratoiry of Structure, Development and Application of Molecular Materials, University Abd El Hamid Ibn Badis, Mostaganem 27000, Algeria, *bendenias@yahoo.fr*

Gania BESSAHA
PHD, SEA2M, Laboratoiry of Structure, Development and Application of Molecular Materials, University Abd El Hamid Ibn Badis, Mostaganem 27000, Algeria, *gania.doct@gmail.com*

Baghdad HADRI
Pr, Laboratory of Electromagnetism and Guided Optics, University Abd El Hamid Ibn Badis, Mostaganem 27000, Algeria, *hadriba@yahoo.fr*

Abstract:

The bulck heterojunction (BHJ) organic photovoltaic cells (OPV) have become a better alternative because of their advantages, achieving a power conversion efficiency of ~14% for devices with new materials and processes. Their performances depends on many factors such as temperature, incident light power, device structure, applied materials ...etc.

In this study, we present the simulation of inverted organic solar cell with ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag structure under AM1.5G illumination. We modeled the ZnO metal oxide semiconducting buffer layer for different thicknesses of 13, 20, 54 and 100 nm using the SCAPS simulator to extract the optimal thickness that yields the best photovoltaic parameters: open circuit voltage (Voc), short circuit current (Jsc), fill factor (FF) and power conversion efficiency (η). The obtained results showed maximum conversion efficiency (4.88%) for the 20 nm ZnO thickness solar cell. For higher interface layer thicknesses of 50 and 100 nm, a decrease in photovoltaic parameters was examined.

Key words: Organic solar cells, metal oxide, buffer layer, efficiency, simulation, SCAPS.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

I. Introduction:

The increment of renewable energy is one of the issues of the 21st century [1,2]. Of all the renewable energy technologies, the Bulck heterojunction (BHJ) organic photovoltaics (OPV) is the most widely used and rapidly growing technology having achieved a conversion efficiency >14% [3-5].

several research has been done to improve the efficiency of multi-junction solar cells based on Donor/Acceptor compounds. The organic inverted structure of on poly(3-hexylthiophene):phenyl-C61-butyric acid methyl ester methyl-butyric (P3HT:PCBM) will continue to be the focus of photovoltaic work due to its physical, electrical and optical properties resulting in conversion efficiencies of 3.5 to 5% [3,6].

The works wase not limited to the compounds of the active layers but it has been extended on the interfacial layers (anodic/cathodic) integrated between the electrodes and the photoactive layers [7-9].

Zinc oxide (ZnO) appears to be the most suitable material for the cathode in the inverted structure [8,11,12] for its electron transport efficiency due to its high transparency, relatively significant electron mobility [13] and its ohmic contact with the P3HT:PCBM [14].

In this paper, we propose the design of an organic heterojunction solar cell (BHJ) of: ITO/ZnO/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS/Ag. We analyze the evolution of the electrical parameters (Voc, Jsc, FF and PCE) of the optimized solar cell by varying the ZnO buffer layer thickness using the simulator (SCAPS). The optimal efficiency is attributed to the OSC of 20 nm ZnO thickness. The results found are consistent with those in the literature.

II. Materials and methods:

II.1. Device structure

The cathode buffer layer ZnO thickness of the P3HT:PCBM heterojunction solar cell is optimized to increase the conversion efficiency. Figure 1 shows the schematic of the inverted solar cell structure used in this design. The numerical resolving of the device is compared to the analogous characteristics derived from the experimentally reported device structure [8,12] and those simulated previously [15] .

The structure of the cell consists of a photoactive layer (DONOR (POLYMER):PCBM) stacked between the ITO with an energy gap of 4.8 eV in cathode and the Ag with an energy gap of 4.5 eV in anode.

The buffer layer for electron transport (ETL) is made of ZnO and the anode interfacial layer for hole transport (HTL) is made of PEDOT:PSS (Figure 1). The ITO is the transparent layer that absorbs light at longer wavelengths.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

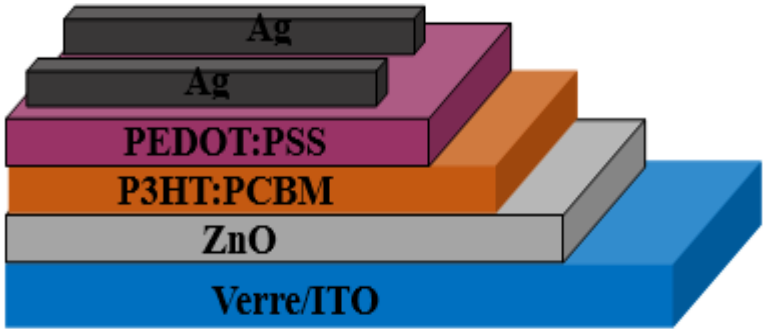


Figure 1. schematic design of P3HT:PCBM inverted solar cell structure.

II.2. Physical models and simulation:

The structure modeling is defined via the SCAPS-1D simulator based on the models of: drift-diffusion (DDM), hopping conduction (HCM), effective medium (EMM), Gaussian disorder (GDM) and Shockley-Read-Hall (SRH) [16]. The Shockley-Read-Hall model provides the best results which are close to the experimental results [17].

In this optimization, the drift-diffusion model similar to the effective medium model given by the estimated parameters of the polymer/fullerene compound [15] and two recombination models extracted from the semiconductor equations [16] are used: the two-dimensional Langevin recombination model to analyze the recombination effects that occur in different parts of the device surface [16-18] and the trap-assisted non-radiative recombination process calculated by the Shockley-Read-Hall (SRH) statistic [16-18].

The Langevin model is given as follows:

$$\mathbf{R} = k\,(pn - n_i^2) \tag{1}$$

Where k is the radiative recombination coefficient given by :

$$k = \frac{q}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}\left(\mu_n + \mu_p\right) \tag{2}$$

n_i is the intrinsic density of charge carriers, μ_n and μ_p are the mobility of electrons and holes, respectively.

The thickness of the ZnO film is variable of 13, 20, 54 and 100 nm. Also, the elemental parameters used in the simulation are deduced in Table 1 of References [3,15,16] and the absorption coefficient as a function of wavelength was fired from Reference [16]. The running temperature is 300K and the estimated light spectrum is AM1.5G.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Parameters	ZnO	P3HT :PCBM	PEDOT :PSS
d Thikness (nm)	variable	250	50
Eg band gap (eV)	3.30	1.27	2.00
χ electron affinity (eV)	10	3.67	9.00
CB density of state (cm^{-3})	4 E+18	2 E+18	2.2 E+15
VB density of state (cm^{-3})	2 E+19	2 E+18	1.8 E+18
μ_n electron mobility ($cm^2\ V^{-1}\ S^{-1}$)	1 E-2	1 E-3	1 E-4
μ_p hole mobility ($cm^2\ V^{-1}\ S^{-1}$)	2.5 E+1	1 E-4	1 E-3
ε dielectric permitivity	4.60	3.50	2.90

Table 1. Elemental parameters used in the simulation at T=300k.

III. Results and discussions:

The effect of the cathodic ZnO interfacial layer thickness on the cell performance was studied by varying it by 13, 20, 54 and 100 nm with a reference cell without ZnO while other parameters were retained constant.
The resulting J-V characteristic curves from the simulation using the values in Table 1 are shown in Figure 2.

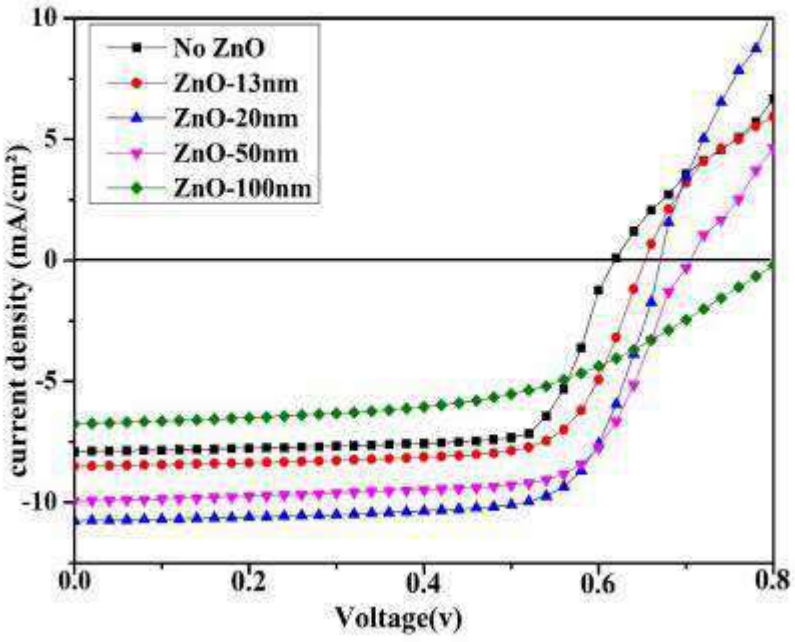


Figure 2. J-V characteristics of solar cells under illumination for varied ZnO thicknesses.

Moreover, the main photovoltaic (PV) parameters such as open circuit voltage (Voc), short circuit current density (Jsc), fill factor (FF) and efficiency (PCE) for the simulated and experimental data are summarized in Table 2.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Cells	Voc (v)	Jsc (mA.cm-²)	FF (%)	η (%)	references
No ZnO	0.504	7.89	61.27	2.85	
Cell -13 nm	0.669	8.50	72.34	4.61	Our
Cell -20 nm	0.672	10.70	71.20	4.88	study
Cell -50 nm	0.573	9.94	66.18	3.66	
Cell -100 nm	0.439	6.75	60.28	2.34	
No ZnO	0.540/0.630	8.00/6.89	67.00/ 48.95	2.54/2.16	[15]/ [8]
Cell -20 nm	0.630	7.99	45.73	2.34	[8]
Cell -30 nm	0.538	6.99	56.0	2.14	[12]
Cell -54 nm	0.640	8.67	35.19	1.95	[8]
Cell -100 nm	0.460	4.97	17.60	0.41	[8]

Table 2. Photovoltaic (PV) parameters of inverted OSCs for varied ZnO buffer layer thicknesses at T=300k.

The curves in Figure 2 show a substantial growth in the J-V characteristics of the OSCin terms of Voc, Jsc, FF and PCE with increasing ZnO buffer layer thickness up to 20 nm. When the ZnO thickness exceeds 20 nm, the device performance decreases.

The increase in Jsc could be due to the increase in defect density at the ZnO/P3HT:PCBM interface leading to improved charge carrier transfer through the active layer and a decrease in series resistance and consequently an increase in conversion efficiency (η = PCE) [11,18].

ZnO in electron transport layer (ETL) in organic inverse cells manifests itself as an optical spacer that can change the electromagnetic field distribution in the device [8,11].

The values of Voc and FF decrease sharply with increasing ZnO thickness. As the thickness of ZnO increases, the electrons in the cell acquire more energy and become more unstable and more likely to recombine with holes before reaching the charge-space region and being trapped and collected at the corresponding electrodes; this could reduce the value of photo-current (Jsc) of the cell and therefore the PCE value [11,19].

The results of this work are specific and better than those in the literature [8,12,15]. They reveal the importance of interfacial layers in the evolution of the optoelectronic devices performance [8-14]. Indeed, ZnO, for its structural, electrical and optical properties, is the most interesting material at the cathode interface [8,11]. Moreover, a small thickness of this layer gives a considerable efficiency of the device.

Beyond the comparative analysis between our results and those of the references (see Table 2), it was notified that the improvement of the OSCs efficiency is attributed to the insertion of interface layers that allow to increase the charge carriers transfer and to the materials applied thicknesses to the interfaces in the realized cells [8-14].

Figure 3 shows the changes in the external quantum efficiency (EQE) for different thicknesses of ZnO. The optimum spectrum of 90% is observed at 630 nm for the cell of 20 nm ZnO thickness. With the increase of ZnO thickness, the spectra decreases.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

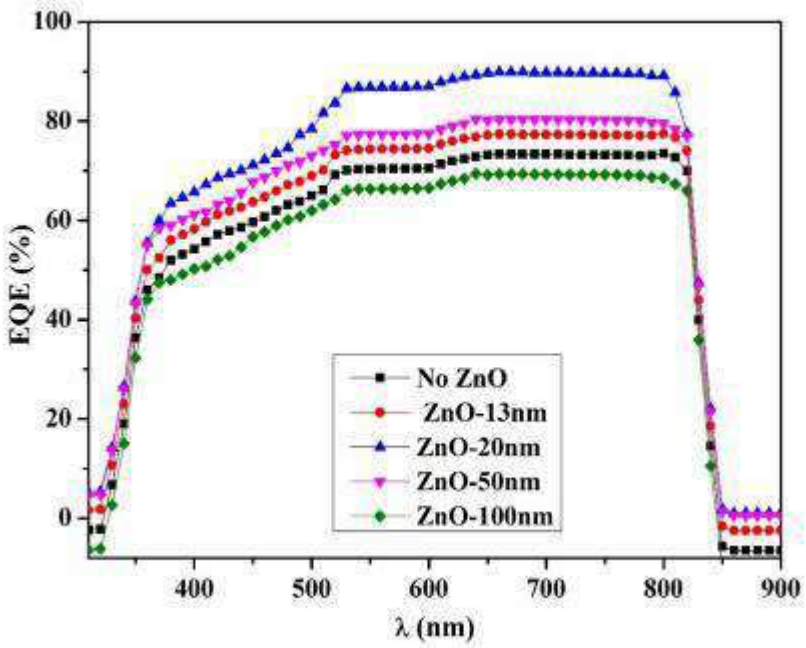


Figure 3. EQE spectra of the solar cells for varied ZnO thicknesses.

The increase in EQE could be due to considerable contact at the active layer/cathode layer interface which reduces the series resistance, improves the charge transport, photocurrent and allows good irradiation of the OSC at high wavelength [11]. This corresponds with the Jsc.

IV. Conclusion:

A comprehensive study of the P3HT:PCBM inverted organic heterojunction (BHJ) solar cells performance by numerical simulations was performed in this report. The simulation results are consistent with the literature. They clearly showed that the cells photovoltaic parameters are influenced by the ZnO interface layer thickness at the cathode. The obtained results showed that 20 nm thickness of ZnO (thin layer) is adequate to improve the device efficiency.
This study indicates that the interfacial layers insertion in organic devices is fundamental in the photoactive layer protecting. In addition, the choice of the interface layers thickness of is a key factor in improving the solar cells conversion efficiency.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge Dr. Marc Burgelman of the University of Gent, Belgium for producing the SCAPS simulation program.

References :

[1]. Chowdhury, M.M., Alam, M.K.: A physics-based analytical model for bulk heterojunction organic solar cells incorporating monomolecular recombination mechanism. Curr. Appl. Phys. 14, 340–344 (2014).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

[2]. Srinivasan, M.V., Tsuda, N., Shinc, P.K., Ochiai, S.: Performance evaluation of PTB7: PC71BM based organic solar cells fabricated by spray coating method using chlorine free solvent. RSC Adv. 5, 56262–56269 (2015).
[3]. S.B. Hacène, T. Benouaz, *Influence of charge carrier mobility and surface recombination velocity on the characteristics of P3HT:PCBM organic solar cells*, Phys. Status Solidi A 211, 862–868, (2014).
[4]. B. Walker, H. Choi, J.Y. Kim. *Interfacial engineering for highly efficient organic solar cells,* Current Applied Physics, (2017).
[5]. Alberto Gregori, Aurélien Tournebize, Stefan Schumann, Heiko Peisert, Roger C. Hiorns, Thomas Chassé, Christine Lartigau-Dagron, Ahmed Allal, *The role of donor polymer and PEDOT:PSS formulation on adhesion processes in inverted organic solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells, 174 : 0927-0248, (2017).
[6]. S. Mori, H. Oh-oka, H. Nakao et al., *Organic photovoltaic module development with inverted device structure*, MRS Proceedings, vol. 1737, View at Publisher · View at Google Scholar · View at Scopus, (2015).
[7]. A. Roy, S. Heum Park, S. Cowan, M.H. Tong, S. Cho, K. Lee, A.J. Heeger, *Titanium suboxide as an optical spacer in polymer solar cells*, J. Appl. Phys. Lett., 95,013302, (2009).
[8]. Y. Jouane, S. Colis, G. Schmerber, P. Kern,a A. Dinia, T. Heiser and Y.-A. Chapuis, *Room temperature ZnO growth by rf magnetron sputtering on top of photoactive P3HT: PCBM for organic solar cells*, J. Mater. Chem., 21, 1953–1958, (2011).
[9]. Agrawal, N., et al., Efficient up-scaling organic solar cells. Sol. Ener. Mat. Sol. Cells 157, 960–965, (2016).
[10]. Nur Shakina Mohd Shariff, Puteri Sarah Mohamad Saad, Mohamad Rusop Mahmood, SCAPS Simulation of P3HT: Graphene Nanocomposites-Based Bulk-Heterojunction Organic Solar Cells, International Journal of Electrical and Electronic Systems Research (IEESR), Vol. 9 Dec (2016).
[11]. Kekeli N'Konou, Philippe Torchio, "Optical absorption enhancement by inserting ZnO optical spacer in plasmonic organic solar cells," J. Nanophoton. 12(1), 012502 (2017).
[12]. Meryem Goumri, Bruno Lucas, Bernard Ratier, Mimouna Baitoul, Inverted polymer solar cells with a graphene/poly (3,4-ethylene dioxythiophene):poly(4-styrene sulfonate)(PEDOT:PSS) hole transport layer, JEMS-D-18-00107, (2018).
[13]. J. Huang, Z. Yin and Q. Zheng. *Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells*, Energy &Environmental Science, 4, 3861-3877, (2011).
[14]. C.E. Small, S. Chen, J. Subbiah, C.M. Amb, S.-W. Tsang, T.-H. Lai, J.R. Reynolds, F. So, *High-efficiency inverted dithienogermole–thienopyrrolodione-based polymer solar cells*, Nat. Photonics, 6-115, (2012).
[15]. Ibrahim Taibi, Abderrahmane Belghachi, Hamza Abid, *Effect of trapping and temperature on the performance of P3HT: PCBM organic solar cells*, Optik, 127, 8592–8599, (2016).
[16] S. Khelifi, E. Voroshazi, D. Spoltore, F. Piersimoni, S. Bertho, T. Aernouts, J. Manca, J. Lauwaert, H. Vrielinck, M. Burgelman, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 120, 244-252, (2014).
[18] P. Langevin, Ann. Chim. Phys. 28, 433, M. Pope, C.E. Swenberg, Elctroni Process in Organic Crystals and Polymers, Oxford university Press, NY, (1999).
[17]. C. T. Sah and W. Shockley, *Electron-Hole Recombination Statistics in Semiconductors through Flaws with Many Charge Conditions*, Phys. Rev., 109, 103, (1958).
[18] S. Chen, J.R. Manders, S.W. Tsang, F.J. So, Metal oxides for interface engineering in polymer solar cells, Mater. Chem. 22, 24202, (2012).
[19]. B. Muhsin, J. Renz, K.-H. Drue, G. Gobsch and H. Hoppe, Influence of polymer solar cell geometry on series resistance and device efficiency, Phys. Status Solidi A, 2009, 206(12), 2771–2774, (2009).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Numerical investigation of cooling of blades by film at differents injection rates

Malika Seddik Bouchouicha,
Laboratoire des Sciences et Ingénierie Maritimes LSIM
USTO-MB, Oran, Algeria, Faculté de Génie Mécanique, Univercité des Sciences et de la technologie D'Oran, Mohamed Boudiaf

Sabeur Amina
Laboratoire des Sciences et Ingénierie Maritimes LSIM
USTO-MB, Oran, Algeria, Faculté de Génie Mécanique, Univercité des Sciences et de la technologie D'Oran, Mohamed Boudiaf

Abstract

This work studied a numerical investigation of film cooling at different injection rates, The steady study is being conducted to evaluate the efficiency of the film cooling side of new hole technique, in current research. Similarity solutions are implemented to solve the system of the Navier-Stokes averaged equations, CFD code been used to calculate numerical results in Ansys CFX solver. This anti-vortex process consists of two secondary injection holes with two geometric configurations combined with different injection rates (M = 0.7, up to 1.5) were simulated to assess the applicability of side holes in practical conditions. These been found to improve cooling performance across the computing domain. Numerical results of holes equipped with the anti-vortex design and compared with the base case where injection is through a single round hole.

key words :
Film cooling, blade, hole, injection

Introduction

It is known that the power of the turbine depends on the temperature of the gases at the inlet thereof. Thus, to increase the power, thermodynamic laws have led to the search for the highest possible turbine inlet temperature. The temperature level is however limited, to a given lifetime, by the available technology. A significant volume of research work is therefore to be carried out in order to push back technological barriers.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

The materials used must withstand both: High temperatures, Stresses (mechanical, thermal, chemical).

Very specific refractory alloys and very advanced processes (powder metallurgy for the disks, microcrystalline casting for the blades) are thus developed. The efficiency of the cooling circuits must be maximum, because taking the necessary air out of the cycle is accompanied by a loss of overall efficiency; this is again a field of predilection for aerodynamics and its numerical simulation methods. The parts of the turbojet and gas turbine, which received particular interest by the de cooling, are the turbine blades. These can be cooled by different Methods, each of these uses a coolant that passes through the vane so that this one keeps its resistance. Cooling with liquid is more efficient but a cooling installation of this genre is very complex. However, air-cooling is very often used because it allows appreciable efficiency. The criteria for good cooling derive from the principles of heat transfer in a closed pipe. Therefore, to obtain a good heat exchange in such systems it is necessary to is necessary to meet the following two requirements:

• A well-studied coolant flow.

• A large transfer surface.

Calculation domain and boundary conditions:

We recall that this work is concerned with the numerical study of film cooling. Our first motivation is the understanding of the physical mechanisms of this process of cooling, for this and in order to better understand the phenomenon of interaction between the hot gases and the cooling air, we have chosen to consider a relatively simple geometry consisting of a flat plate provided with two cooling holes connected to two chambers (plenum) supply of fresh air.

Film cooling applied to a flat plate is a typical problem in CFDs and it has made the object of certain interest in many research laboratories whose results and observations obtained have often been applied to turbine blades.

The vane, used in this study, is named AGTB B1 and corresponds to a high pressure turbine cascade with longitudinal injection. The blade is designed with two rows of ejection holes, one on the pressure side (PS) and the other on the pressure side (SS).

The numerical configuration relating to the experimental test-1, is given by figure 1. The case was used here for the numerical validation, corresponds to an angle of incidence 43 °

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

compared to the principal direction of the flow. The boundary conditions used for the test case are presented in Table IV.2, which corresponds to three different injection rates. Note that in the ratio the temperature was kept at 0.5.

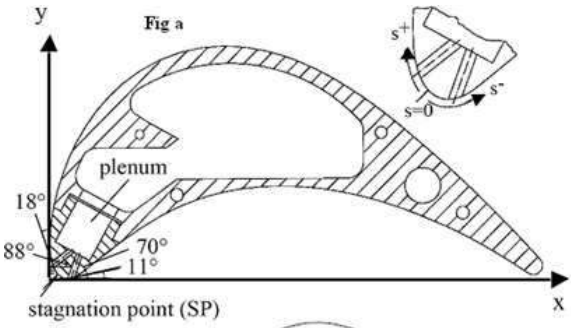
The flow configuration and the boundary conditions are shown in Figure IV.2. The condition of type symmetry is applied to the planes above and below limiting the domain of computation. At the two periodic boundaries of the domain, the translation periodicity, with the "automatic periodic mesh connection" method available in ANSYS-CFX, is applied. At the walls, the non-slip state is employed, i.e. the components of the flow velocity are kept at zero. The walls are considered as adiabatic boundaries with regard to the energy equation. The fixed static pressure P2 at the outlet border and the total pressure Pt, 1, and the total temperature Tt, 1 at the inlet border "Inlet", are prescribed, according to the corresponding experimental conditions (Table IV. 2). Uniform distributions for k and ω have been specified, corresponding to an intensity of main flow turbulence of 5%, and a dimensionless turbulent viscosity of 100. In order to simulate the predominance of conditions in the inlet region of the plenum, lower values are used for turbulence intensity and turbulent viscosity (1% and 10% respectively).

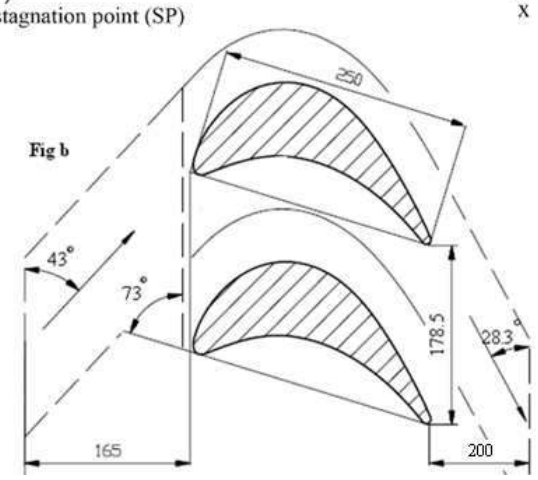
flow properties	**injection rate $M=(\rho c)_c/(\rho c)_1$**		
injection rate	**M=0.7**	**M=1.1**	**M=1.5**
Total pressure $P_{t,1}$	**19620 Pa**	**19650Pa**	**19620Pa**
Total Temperature $T_{t,1}$	**303.15K**	**3030.15K**	**303.15K**
main angle	**43^0**	**43^0**	**43^0**
Static pressure P2	**4710 Pa**	**14640Pa**	**14560Pa**
admittance condition of the refrigerant flow			
Total pressure $P_{t,1}$	**20060 Pa**	**21710Pa**	**24130Pa**
$(T_{t,1})_c/(T_{t,1})$ Aerodynamic	**1**	**1**	**1**
$(T_{t,1})_c/(T_{t,1})$ aerothermal	**0.5**	**0.5**	**0.5**

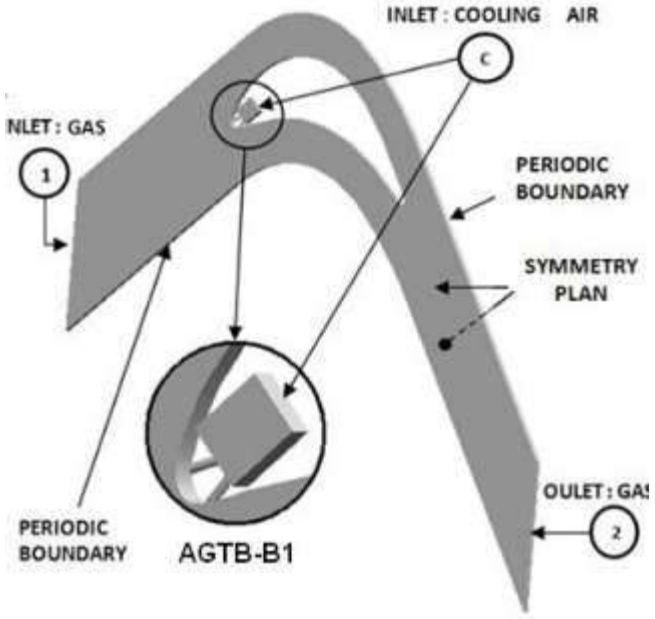
Table.1 : boundary condition

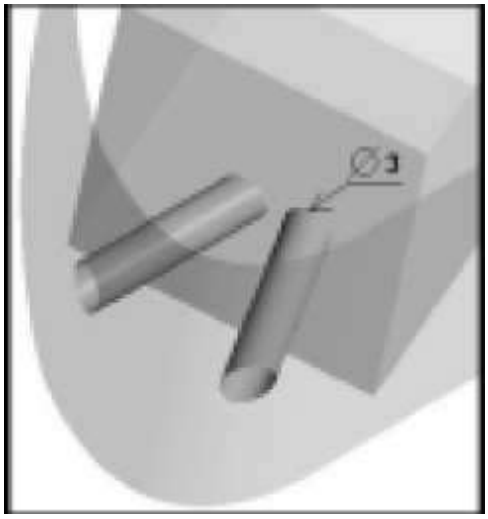
Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

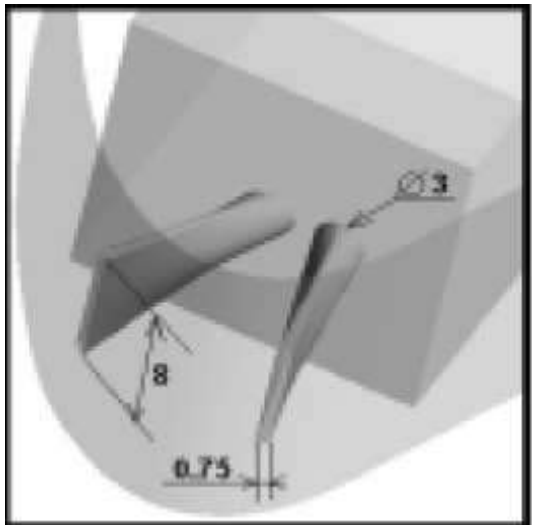








Cylindrical hole



Convergent hole

Figure 1: Computing domain

A structured multi-block mesh (Figure 2) was designed with the ANSYS ICEM mesh generator. Recall that the geometry has a plane of symmetry, so only half of the domain was used.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

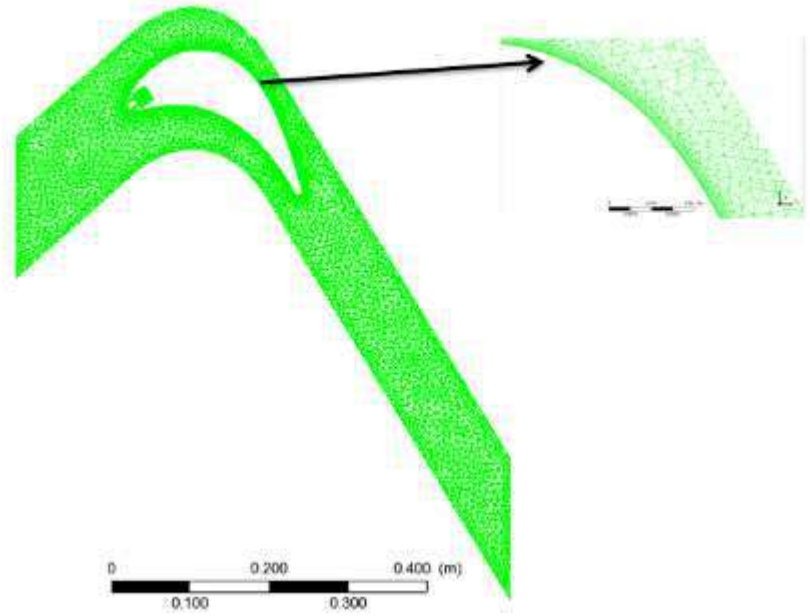


Figure 2: Calculation grids, a larged view of the mesh

Preliminary calculations were made with the same boundary conditions used in the Ardey experiment[4] and [5]. The static pressure distributions predicted for an injection rate M = 0.7 around the dawn are compared with the experimental measurements (Figure 3). The comparison is satisfactory on the upper surface, small differences are detected in the front part of the lower surface. The mesh is considerably refined near the walls and in the vicinity of the injection hole. The dimensionless distance y + was kept within the limits imposed by the turbulence model (SST) (y + <2). Figure (V-3) represents a zoom of the grid constructed by the ICEM software.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

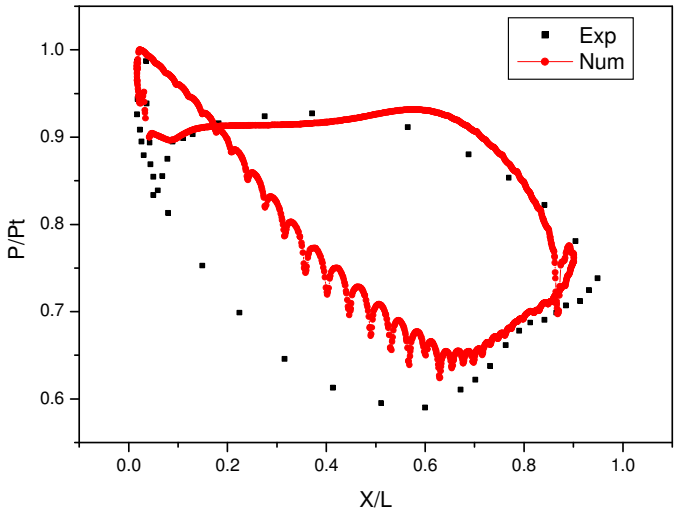


Figure 3 : validation case

In the following lines, the cooling efficiency (η) and the lateral mean of the cooling efficiency which are respectively defined by equations (1), (2) will be presented at different injection rates () in depending on the conditions.

$$\eta = \frac{(T_\infty - T)}{(T_\infty - T_c)} \qquad (1)$$

$$\bar{\eta} = \frac{1}{L}\int_L \eta dz \qquad (2)$$

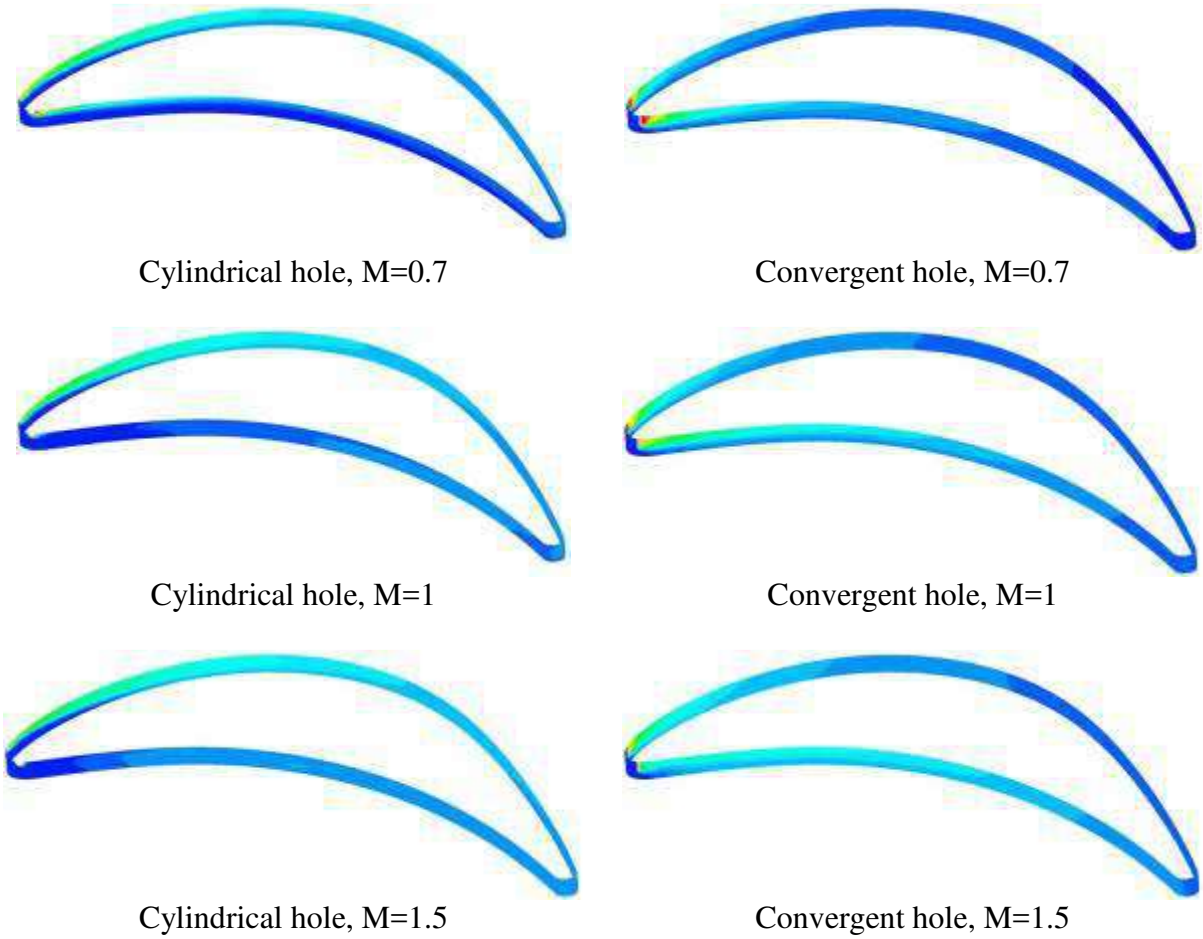
Where L is the length of the chord of the dawn to be cooled.

The influence of the jet shape (Cylindrical hole and Converging hole) and the injection rate on the film cooling efficiency is presented in this part.

Figure 6 shows the distribution of efficacy around dawn for the three injection rates. The new convergent hole configuration is compared to the cylindrical hole, a very interesting effect was observed near the injection hole on the suction side in the case of the convergent clearance. For the lower surface, from M = 0.7 to M = 1.5, the film spreads more widely over the surface of the blade using a cylindrical jet. On the other hand, in the upper surface, the

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

converging hole gives better efficiency; this form of the jet also provides better thermal protection.



Cylindrical hole, M=0.7 | Convergent hole, M=0.7

Cylindrical hole, M=1 | Convergent hole, M=1

Cylindrical hole, M=1.5 | Convergent hole, M=1.5

Figure 4 : Contours of cooling efficiency

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Conclusion

Through this work, we have surrounded to understand the thermal aspect of film cooling (cooling efficiency, temperature distribution), without worrying too much about the dynamic aspect of the flow where many phenomena occur (coherent structures, recirculation zones, etc.) and which remain of capital importance for the proper understanding and control of film cooling. The cases tested are thus relatively simple and many parameters were not taken into account.This work established the phenomenon of film cooling of an asymmetric vane as well as their improvement. There are some factors that need to be taken into account to increase the efficiency of film cooling, such as the shape of the injection hole. The geometry of the vane was modified by replacing the cylindrical holes with converging holes in order to study their influence on the structure of the cooling film.

The ANSYS CFX.16 computer code was used in this work with the SST model as an approach model. Good agreement between the results obtained in the present study and the experimental results.

The cooling efficiency of the two configurations, one with cylindrical holes and the other with converging holes were examined at several injection rates. From the results obtained, the cooling efficiency can be significantly improved by changing the shape of the jet.

REFERENCES

[1] A. Bolcs, Turbomachines thermiques. EPFL Lausanne (1990).

[2] B. Lakshminarayana, Fluid dynamics and heat transfer of turbomachinery. John Wiley & sons (1995).

[3] A. Azzi, Investigation numérique du refroidissement par film appliqué aux aubes des turbines à gaz. Thèse de doctorat USTO Oran (2001).

[4] Ardey S, Fottner L(1997) Flow field measurements on a large scale turbine cascade with leading edge film cooling by two rows of holes. ASME paper n°.97-GT-524

[5] Ardey S, Fottner L(1997) A systematic experimental study on the aerodynamics of leading eadge film cooling on a large scale high pressure turbine cascade. ASME paper n°.98-GT-434.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Phenolics Composition, and Antioxidant Capacity of *Fraxinus excelsior* Extracts.

AMAMRA Samra,

Laboratory of Applied Biochemistry, Faculty of Nature and Life Sciences, University Ferhat Abbas Setif-1, 19000, Setif, Algeria. *Email:* ammamra.samra@gmail.com

BELHADDAD Oum Elkheir

University Boudiaf Mohamed M'Sila, Departement of Chimistry. M'Sila, Algeria.

ARRAR Lekhmici

[1]Laboratory of Applied Biochemistry, Faculty of Nature and Life Sciences, University Ferhat Abbas Setif-1, 19000, Setif, Algeria.

Abstract

Medicinal plants are traditionally used in folk medicine as natural healing remedies with therapeutic effects such as prevention of cardiovascular diseases, inflammation disorders, or reducing the risk of cancer. In addition, pharmacological industry utilizes medicinal plants due to the presence of active chemical substances as agents for drug synthesis. They are valuable also for food and cosmetic industry as additives, due to their preservative effects because of the presence of antioxidants and antimicrobial constituents, the composition and concentration of present antioxidants, such as phenolic compounds, are related to antioxidant effect. This study aims to investigate the antioxidant activitie of *Fraxinus excelsior* extracts. Antioxidant activity was evaluated by by DPPH, $ABTS^{+}$, FRAP and enzymatic test..Total polyphenols and total flavonoids contents were evaluated by spectrophotometric. The measurements of total polyphenols and flavonoids were achieved using Folin-Ciocalteu and $FeCl_3$ reagents, respectively. The results showed that the total polyphenols and flavonoids contents were in the order EAE > ChE > BolE > MetE > AqE > PEE. The DPPH of MetE, PEE, EAE, ChE, BolE and AqE extract activity expressed as IC50 values were in the order 125.15±2.5, 3722.5 ± 31.82, 23.1±0.48, 101.86 ±1.64, 106.06±2.97 and 363.41±1.38 µg/ml. The results of $ABTS^{\cdot+}$, FRAP and the enzymatic test showed that the *Fraxinus excelsior*

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

extracts have a potential antioxidant activity in the same order obtained by using the DPPH test, which the antioxidant activity followed a decreasing order: EAE > ChE > BolE > MetE > AqE > PEE. In conclusion, *Fraxinus excelsior* extracts contain active compound which have antioxidant effects and can be useful in the treatment of pathologies where these activities are neede.

Key words : ABTS+, FRAP, DPPH, Antioxidant Capacity

1. Introduction

The human body produces reactive oxygen species (ROS), such as superoxide anion radical, hydroxyl radical and hydrogen peroxide by many enzymatic systems through oxygen consumption. In small amounts, these ROS can be beneficial as signal transducers and growth regulators (Holmström and Finkel., 2014). However, during oxidative stress, large amounts of these ROS can be produced and may be dangerous because of their ability to attack numerous molecules, including proteins and lipids. In fact, it has been reported that ROS contribute largely to cellular aging, mutagenesis, and coronary heart disease through several ways including membrane destabilization, DNA breakage and generally by oxidizing low-density lipoproteins (LDL), (Fang *et al.*, 2002). The cell can reduce the impact of ROS either by an endogenous system implicating enzymes such as catalase and superoxide dismutase or by an exogenous system using antioxidants, vitamin C and α-tocopherol (Cheesman and Slater., 1993). A great number of plants worldwide showed a strong antioxidant activity and a powerful scavenger activity against free radicals (Boumerfeg *et al.*, 2009). This antioxidant capacity can be explored in food industry by using plants as a source of antioxidants to prevent the rancidity and oxidation of lipids.

Ash (*Fraxinus excelsior L.*), belonging to the Oleaceae family, locally known as "l'ssane l'ousfour", is a native shrub widely distributed throughout region of Algeria. F. excelsior is known worldwide as an antioxidant (Visen *et al.*, 2009), anti-inflammatory, anti-rheumatic (Bai *et al*, 2013), analgesic and antipyretic plant. Visen *et al.*, (2009) have reported that seed extract of *Fraxinus excelsior* possess hypoglycemic activity.

In the present study, we examined the antioxidant capacity of *Fraxinus excelsior* extracts using DPPH, $ABTS^{+}$, FRAP and enzymatic test. And the total polyphenols and total

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

flavonoids contents were evaluated by spectrophotometric. The measurements of total polyphenols and flavonoids were achieved using Folin-Ciocalteu and $FeCl_3$ reagents, respectively.

2. Material and methods

2.1. Determination of total polyphenols and flavonoids

The total phenol content was determined by the Folin–Ciocalteu method as described by Boumerfeg et al., (2009) with slight modifications. In brief, 0.1 ml of *Fraxinus excelsior L.* extracts were well mixed with 0.5 ml of the Folin–Ciocalteu stock reagent, after 4 min 0.4 ml of Na_2CO_3 reagent (0.75%) was added to the mixture, incubated at room temperature for 2 h. The mixture absorbance was measured at wavelength 760 nm. The amount of total polyphenols was determined from a standard curve of Gallic acid then the results were expressed in milligrams of Gallic acid equivalents per gram of *Fraxinus excelsior* extracts. Flavonoids were quantified using aluminium chloride reagent ($AlCl_3$), (Baghiani *et al.*, 2012). Flavonoids were measured as quercetin equivalent. One ml of the extract or fractions were dissolved in methanol, 1 ml of $AlCl_3$ (2 % in methanol) was added. After an incubation of 10 min, the absorbance was measured at 430 nm.

2.2. DPPH radical scavenging activity

The free radical scavenging activities of extract were measured by decrease in the absorbance of methanol solution of DPPH (Baghiani *et al.*, 2012). An equal volume of each extracts with different concentrations were added to methanolic solution of DPPH and shaken vigorously at room temperature. After 30 min, the absorbance was recorded at 517 nm. Radical scavenging activity was expressed as the inhibition percentage and was calculated using the following formula : I % = (Ablank- Asample/ Ablank) x100, where A_{sample}: sample absorbance, A_{blank}: absorbance of the blank.

2. 3. $ABTS^+$ radical scavenging activity

The method of decolorization of free radical $ABTS^+$ employed was a modified version of that used by Samarth *et al.*, (2008) and initially reported by Re *et al.*, (1999) $ABTS^+$ was generated by oxidation of ABTS 7 mM with potassium persulphate 2.45 mM in water, at room temperature for 16 h. For each analysis, the $ABTS^+$ solution was freshly diluted with water in order to obtain an initial absorbance around 0.8 at 734 nm. An aliquot of 20 ml methanolic extract for leaves and 30 ml for flower buds were added to 250 ml of $ABTS^+$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

solution. Absorbances were measured at 734 nm after 30 min of incubation in the dark at room temperature.

2.4. FRAP assay

The ferric reducing antioxidant activity (FRAP) assay of Benzie *et al*., (1996) was measured in all samples. Fresh FRAP reagent was prepared by mixing 10 volumes of 300 mM acetate buffer (pH 3.6), one volume of 10 mM TPTZ in 40 mM hydrochloric acid and one volume of 20 mM ferric chloride, and then incubating at 37°C for 5 minutes. For each analysis, 30 ml of methanolic solution of the two organs (leaves and flower buds) were added to 20 ml of distilled water and 250 ml of fresh FRAP solution and mixed thoroughly. The increase in absorbance was recorded at 593 nm after 20 min. Results were expressed in terms of Trolox equivalent antioxidant capacity (TEAC, µM Trolox equivalents per gram of Fraxinus excelsior extracts). equivalent to 0.5 Mc Farland. The plates were incubated at 37° C for 48 h then the inhibition diameters were measured NCCLS (2001).

3. Results and discussion

3. 1. Total polyphenols and flavonoids contents

Table1 presents the amount of phenolic and flavonoïds compounds in extracts. Total phenolic contents were expressed as mg Gallic acid equivalents per gram of dry weight (mg GA Eq/g extract) and total flavonoids contents as mg Quercetin equivalents per gram of dry weight (mg Q Eq /g extract).

3. 2. Antioxidant capacity

3.2.1. Free radical scavenging activity using DPPH method

Natural products isolated from medicinal plants have attracted considerable attention in recent years due to their various pharmacological properties. In the present study, DPPH radicals were used in the test to investigate the scavenging effects of extract. The presence of compounds such as tannins, flavonoids, Anthocyanins and phenols in *Fraxinus excelsior* extracts may be the cause of this effect (**Fig 1**).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

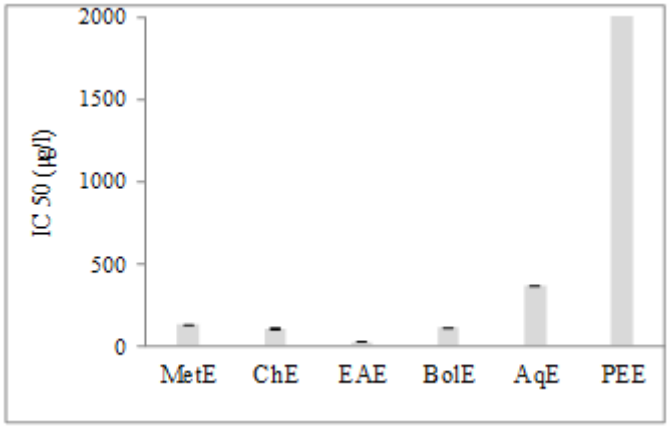


Fig .1. DPPH radical scavenging activity of Fraxinus excelsior extracts**.**

3.2.2. ABTS^{+} radical scavenging activity

The total antioxidant capacity of extracts was carried out using a spectrophotometer by the improved 2,2-azino-bis-(3-ehylbenzothiazoline-6-sulphonic acid) diammonium salt (ABTS^{+}) radical cation method as described. The reaction mixture waskept at room temperature and the absorbance was immediately recorded at 734 nm. All extracts show antioxidant activities proving their capacity to scavenge the ABTS$^{\cdot+}$ radical (**Fig. 2**). In fact, the ethyl acetate extract of *Fraxinus excelsior* showed the highest antioxidant activity with IC50=4.98±0.08 µmol Trolox Eq/g. The difference in antioxidant activities of extracts might be attributed to a difference in total polyphenols and/or flavonoids contents. Several studies showed a correlation between antioxidant activity and phenolics and flavonoids content.

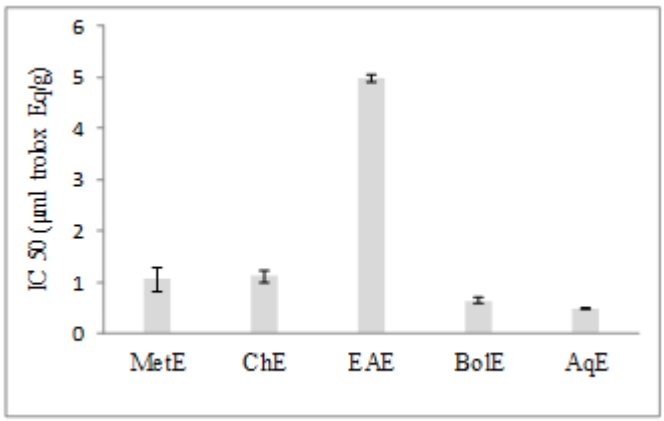


Fig .2. ABTS+ cation radical scavenging activity of Fraxinus excelsior extracts.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

2.2.3. Ferric reducing antioxidant power (FRAP) assay

Antioxidants can be explained as reductants, and inactivators of oxidants. Some previous studies have also reported that the reducing power may serve as a significant indicator of potential antioxidant activity. Antioxidative activity has been proposed to be related to reducing power. Therefore, the antioxidant potential of differtent extracts of *F. excelsior* was estimated for their ability to reduce TPTZ–Fe (III) complex to TPTZ–Fe (II) (**Table 1**). Theferric reducing ability of the extracts revealed that all of them gave good FRAP activity.

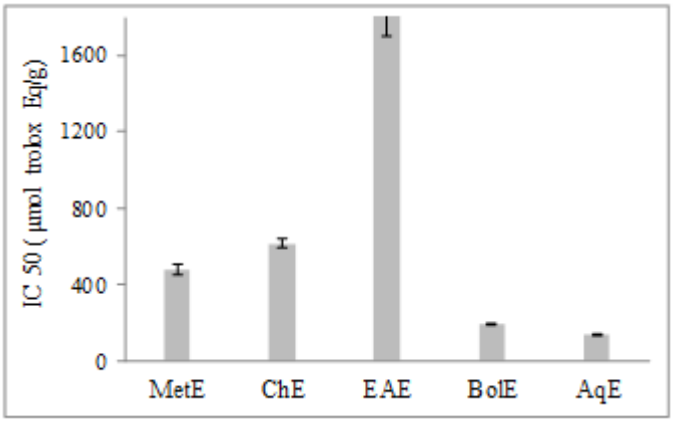


Fig.3. The Fe^{3+} - Fe^{2+} reducing activity of Fraxinus excelsior extracts

Table.1. Total polyphenols and flavonoids contents, and antioxidant capacity.

Total polyphenols and flavonoids contents

	MetE	**PEE**	**ChE**	**EAE**	**BolE**	**AqE**
µg REq/mg	06.84 ±0.40	01.37±0.98	11.67±0.41	16.42±0.45	08.05±0.45	02.83±0.00
µg QEq/mg	04.79±0.53	01.23±0.03	05.93±0.05	10.58±0.06	04.99 ±0.07	01.58±0.00
µg GEq/mg	49.75±1.54	26.74±0.52	109.9±0.19	157.41±1.34	67.9±0.1.06	34.74±1.27

Antioxidant capacity

	ABTS (µmol T Eq/g)	**FRAP** (µmol T Eq/g)	**DPPH** (µg/ml)
MetE	1.05 ± 0.23	477.20±30.26	125.14 ± 2.50
PEE	-	-	3722 ± 31.82
ChE	1.11 ± 0.12	615.55 ± 21.50	101.86 ± 1.64

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

EAE	4.98 ± 0.08	1826.64 ± 127.4	023.10 ± 0.48
BolE	0.63 ± 0.05	191.81 ± 3.17	106.05 ± 2.97
AqE	0.48 ± 0.01	138.14 ± 4.00	363.41 ± 1.37
		Correlation	
R^2/ falavonoid	0.736	0.835	0.884
R^2/ phenolic	0.579	0.787	0.891

4. Conclusion

In this study, it was concluded that the antioxidant activity of *Fraxinus excelsior* extracts collected from M'Sila was investigated. Different assays employed DPPH, ABTS+ and FRAP. All these methods showed that the antioxidant activity is dependant mainly on the phenolics composition. Our results suggest that *Fraxinus excelsior* can be used in pharmaceutical products as a source of natural antioxidants.

5. References

A. Baghiani, D. Ameni, S. Boumerfeg, M. Adjadj, M. Djarmouni, N. Charef, S. Khennouf, L. Arrar. Am. J. Med. Med. Sci. 2, 25-32 (2012).

K. Cheesman, H. Slater. Bri. Med. Bull.49, 481-493 (1993).

M.K. Holmström, T. Finkel. Nature Rev. Mol. Cell Biol. 15, 411-421 (2014)

N. Bai, K. He, M. Roller, C-S. Ching-Shu Lai, X. Shao, M.H Pan, C.T. Secoiridoid. Am. Chem. Soc. p.115. New York 2013.

NCCLS (National Committee for Clinical Laboratory Standards) Performance Standards for Anti-Microbial Susceptibility Testing : Eleventh Informational Supplement. Wayne, PA, USA : National Committee for Clinical Laboratory Standard ; 2001. NCCLS, Document M 100-S11

P. Visen, B.Saraswat, A.Visen, M.Roller, A.Bily, C.Mermet, K.He, N.Bai, B. Lemaire, S. Lafay, A. Ibarr. J. Ethnopharmacol. 126, 226-232 (2009).

R. Re, N. Pellegrini, A. Proteggente, A. Pannala, M. Yang, Free rad. bio. Med. 26, 1231, (1999). I. F. Benzie, J. J. Strain, Anal. Bio. Chem. 239, 70, (1996).

R. Samarth, M. Panwar, M. Kumar, A. Soni, Food chem. 106, 868, (2008).

S. Boumerfeg, A. Baghiani, D. Messaoudi, S. Khennouf, L. Arrar. Phytother. Res. 23, 283-288 (2009).

Y.Z. Fang, S. Yang, G. Wu. Nutrition. 18(10), 872-879. (2002).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Prioritization of maintenance work in sanitation networks using AHP-PROMETHEE II methods

Cherifa MEZHOUD
PhD, Laboratoire de Recherche en Hydraulique Appliquée et Environnement (LRHAE), Département d'Hydraulique, Faculté de Technologie, Université de Bejaia, Route de Targa-Ouzemmour, Bejaia, 06000, Algerie, e-mail: cherifa.mezhoud@univ-bejaia.dz

Abdelhamid BEDJOU
Doctor, Laboratoire de Recherche en Hydraulique Appliquée et Environnement (LRHAE), Département d'Hydraulique, Faculté de Technologie, Université de Bejaia, Route de Targa-Ouzemmour, Bejaia, 06000, Algérie, e-mail: abdelhamid.bedjou@univ-bejaia.dz

Ali BERREKSI
MCA, Laboratoire de Recherche en Hydraulique Appliquée et Environnement (LRHAE), Département d'Hydraulique, Faculté de Technologie, Université de Bejaia, Route de Targa-Ouzemmour, Bejaia, 06000, Algérie, e-mail: ali.berreksi@univ-bejaia.dz.

Abstract:
Sanitation networks are considered extremely important infrastructure due to their function and capital nature. The degradation of sanitation networks is becoming more and more a topical issue. In Algeria, several cities are suffering from the degradation of sanitation networks, particularly the Bejaia city. Following the existing data at the level of the National Sanitation Office (ONA), the networks of Bejaia city present very significant problems due to multiple disorders observed. Some collectors are sometimes unable to sanitize wastewater and stormwater without causing flooding and damage to the surrounding environment. In this context, this work focuses on the assessment and prioritization of sanitation pipelines using multi-criteria decision support methods, taking into account a set of 10 criteria that have a specific influence on the network. The Analytic Hierarchy Process method (AHP) is used to express the relative importance of these criteria and the Préférence Ranking Organization METHod for Enrichment Evaluations (PROMETHEEII) is used to classify sewer pipes according to the degree of degradation in order to prioritize maintenance work in the network.

Key words: AHP, decision support methods maintenance, PROMETHEE II, sanitation networks.

Introduction:

Decision support is an extremely vast field and its objective is to support decision-makers in building a satisfactory decision when the choice of an optimal solution is difficult (Fumey, 2001; Mazen, 2008). In recent years, multicriteria methods have provided important solutions to evaluation problems from several contradictory points of view (Henriet, 2000). Indeed, it seems important to integrate these methods into the management and maintenance of urban sanitation systems. For many years, the managers of sanitation networks have sought to ensure the continuity of the service of these networks with an adequate level of performance and to limit their deterioration over time by setting up effective rehabilitation or maintenance programs. Sewage networks deteriorate over time, leading to a reduction in both their structural integrity and their hydraulic capacity. Several scientific researchers seek to assess the degradation of sanitation networks to prioritize collectors according to their state of degradation.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Bonierbale in (2004) proposed a method called (Environmental Quality of Urban Sanitation Systems) in order to assess the environmental quality of urban sanitation systems. Le Gauffre et al., (2007) proposed a new methodology for developing decision criteria for the management of sewer assets. This methodology is based on the evaluation of performance indicators from the results of television inspections. It helps to organize all the information available into a comprehensive set of performance indicators and decision criteria. According to Nafi and Werey (2009), the Electre-tri method was adopted to prioritize the non-visitable sections whose diameter is less than 1200 mm according to their state of degradation using the methodology of the French project for the rehabilitation of water networks. urban sanitation (RERAU) to assess malfunctions based on faults noted by television inspections (ITV). The asset management implements several actions to manage the dysfunctions inherent in all sanitation projects in order to reduce maintenance costs while providing an adequate level of performance. According to Cherqui et al., (2010) an alternative approach based on the theory of fuzzy subsets has been proposed in order to set the precise thresholds and to define the imprecision of the transitions between two state classes. Ghavami (2019), for his part in developing a new assessment approach to prioritize sewer lines. This approach is based on the use of a combination of Geospasial Information System (GIS) and Hierarchical Analysis Process (AHP) - Data Envelope Analysis (DEA) in order to calculate the consequences of failures.

In Algeria, the sanitation service is managed by the National Sanitation Office (ONA), the managers of this service encounter difficulties in maintaining the networks due to rapid changes in demography (Bedjou et al., 2019; Bukhari, 2017). Kessili & Benmamar (2016) developed a decision support model for the prioritization of sanitation collectors using the AHP-PROMETEE II multi-criteria methods. Another digital model has been developed by Igroufa et al., (2020). This model is based on the selection of objectives, criteria and performance indicators, as well as the multi-criteria Fuzzy Analytical Hierarchy Process (F-AHP) method to determine the criteria weights and the weighted sum method (WSM) to aggregate indicators and criteria.

In this context, this research work focuses on the evaluation and prioritization of sanitation pipes in the city of Bejaia (Algeria) using multi-criteria decision support methods: The Analytic Hierarchic Process method “AHP” and the Preferred Ranking Organization METHod for Enrichment Evaluations “PROMETHEEII” method.

Problematic:

Work on sewerage networks cannot be carried out all at once due to budgetary, social and technical reasons, the decision on maintenance or rehabilitation requires a good understanding of the interaction between the different contributing factors damage to sewerage networks. To facilitate this complex decision-making process, multi-criteria decision methods are used which have the potential to provide a structured, rational, coherent, objective approach thus, it makes the whole decision process easy to understand.

Materials and methods:

The AHP method

The AHP method is a multi-criteria decision support method. It was developed by Thomas Saaty in the 1980s. It is part of the full aggregation methods where the decision maker is able to judge all pairs of actions. The hierarchical analysis process is simple in principle and in application. This method consists of representing a decision problem by a hierarchical structure reflecting the interactions between the various elements of the problem,

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

and then making pairwise comparisons of the elements of the hierarchy, and finally determining the priorities of the actions (Benzerra et al., 2012; Kessili and Benmamar 2016). The steps of the AHP method are as follows:

- Establish the pairwise comparison matrix using the linguistic terms shown in Table 1 below.

Value	Degree of preference
1	Equal importance of the two criteria.
3	Low importance of one criterion over another.
5	Strong importance of one criterion over another.
7	Demonstrated importance of one criterion over another.
9	Absolute importance of one criterion over another.
2, 4, 6, 8	Intermediate values between two neighboring assessments

Table 1. Pair-wise comparison scale for AHP preferences

- Pairwise comparisons are represented in a square matrix $\mathbf{A} = \mathbf{a}_{ij}$. The shape of the comparison matrix is shown below :

$$\mathbf{A} = [\mathbf{a}_{ij}] = \begin{bmatrix} \mathbf{1} & \mathbf{a}_{12} & \cdots & \mathbf{a}_{1n} \\ 1/a_{12} & \mathbf{1} & \cdots & \mathbf{a}_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 1/a_{1n} & 1/a_{2n} & \ldots & \mathbf{1} \end{bmatrix}, \quad a_{ij} = 1, \quad \mathbf{a}_{ji} = 1/\mathbf{a}_{ij}, \quad a_{ij} \neq \mathbf{0} \tag{1}$$

- Add the values of each row of comparison matrix A:

$$\mathbf{S}_i = \sum_{j=1}^{n} \mathbf{a}_{ij} \tag{2}$$

- Calculate the total sum of the sum of the lines by eq. 3.

$$\mathbf{T} = \sum_{i=1}^{n} \mathbf{S}_i \tag{3}$$

- The sum of the lines is then divided by the total sum, the weight of each line is given by the formula below :

$$\mathbf{W}_i = \frac{\mathbf{S}_i}{\mathbf{T}} \tag{4}$$

- It is possible to check the consistency by calculating the consistency ratio (CR):

$$\mathbf{CR} = \frac{\mathbf{CI}}{\mathbf{RI}} \tag{5}$$

With, (CI) the consistency index and (RI) a randomized index. The consistency index is calculated as follows:

$$\mathbf{CI} = \frac{\lambda_{max} - n}{n-1} \tag{6}$$

Where λmax is the maximum eigenvalue, n is the number of criteria. λmax is calculated by the following formula :

$$\lambda_{max} = \sum_{i}^{n} \left(\frac{\mathbf{S}_i}{\mathbf{w}_i}\right)/\mathbf{n} \tag{7}$$

RI is a value which depends on the dimension of the matrix, the values of (RI) are detailed in Table 2.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
RI	0	0	0.52	0.89	1.11	1.25	1.35	1.40	1.45	1.49	1.52	1.54	1.56	1.58	1.59

Table 2. Average random consistency (RI) (Igroufa et al., 2020)

If the consistency ratio RC is less than 0.10, one accepts the matrix of comparison, if not, one revises the judgments.

The PROMETHEE method

The PROMETHEE method is a multi-criteria decision support method, it is part of the family of synthetic overclassification or partial aggregation methods which allow incomparability between actions. It was offered for the first time in Belgium in 1982 by Jean Pierre Brans. They are based on the elementary mechanism which is the two-by-two comparison of actions according to each criterion (Kessili and Benmamar 2016).

Application of the preference function

The comparison between all the alternatives for each criterion is presented by the following relation :

$$d_m(l_i, l_j) = f_m(l_i) - f_m(l_j) \quad (8)$$

with, $d_m(l_i, l_j)$ is the difference between the evaluations of two alternatives for the criterion f_m.

The preference function is introduced to translate the difference between two alternatives l_i and l_j for each criterion m to a degree of preference ranged between 0 and 1.

$$P_m(l_i, l_j) = F_i[C_i(l_i) - C_i(l_j)] \quad (9)$$

$$0 \leq P_i(a,b) \leq 1 \quad (10)$$

With, $P_m(l_i, l_j)$ the preference function, F_i is a non-decreasing positive preference function. To facilitate the task for the decision-maker, a set of six types of preference function are proposed in the original definition of PROMETHEE. In our case, we opted for the usual preference function due to its simplicity of application.

$$P_j(d_j) = \begin{cases} 0 & if \quad d_j \leq 0 \\ 1 & if \quad d_j > 0 \end{cases} \quad (11)$$

The degree of preference is presented by the following relation :

Weights are different :

$$\pi(a,b) = \sum_{i=1}^{n} P_i(a,b) W_i \quad (12)$$

All weights are equal :

$$\pi(a,b) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^{n} P_i(a,b) \quad (13)$$

Where $\pi(a,b)$ represents the preference index, W_i the weight of different criteria f_m (the importance of the criterion in percentage, close to 1 if very important, close to 0 if very significant), m is the number of criteria.

Preferential flow : To position each alternative “a” with respect to all the other alternatives, two quantities are calculated.

Positive flow of preference : The positive flow of preference $\phi^+(a)$ est appelé aussi le flux de sortie de l’alternative « a ». is also called the output flow of alternative "a". The output flow is

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

sort of the confidence that alternative "a" is overall preferred over all other alternatives. The positive flow is presented by the following relation :

$$\phi^{+}(a) = \frac{1}{n-1}\sum \pi(a,b) \quad (14)$$

Negative flow of preference : The negative flow of preference $\phi^{-}(a)$ is also called the inflow of alternative "a". This flow enters quantifies how an alternative "a" globally preferred over all other alternatives. The negative flow is presented by the following relation :

$$\phi^{-}(a) = \frac{1}{n-1}\sum \pi(a,b) \quad (15)$$

Net preference flow : The net flow of alternative "a" is the balance of the inflows and outflows. It is expressed by eq. III.16 :

$$\phi(a) = \phi^{-}(a) + \phi^{+}(a) \quad (16)$$

The higher the value of φ (a), the better is the alternative.

Case study:

In the following, we will shed light on the ten factors chosen in the influence of the degradation of the sewerage pipes in the city of Bejaia. The selection was made in consultation with experts from ONA, Bejaia unit.

N°	Criteria	Abbreviations	Details
01	Collapse	COL	If there are signs of collapse, take preventive action
02	Age	AGE	Age from installation
03	Infiltration-Exfiltration	I-E	High, medium or low
04	Type of soil	SOIL	Very aggressive, aggressive, average or non-aggressive
05	Environmental damage	ENV	The location of the pipe (the existence of other nearby infrastructure)
06	Structural defects	STR	Joint defects, fracture, deformation, hole, crack, breakage or collapse.
07	Operational faults	OPR	Root, encrustation, debris or obstruction
08	Charging	CHA	difference between burial height and water depth <or> = 1.5 m
09	Mobility	MOB	Depending on the traffic load: high, medium or low
10	Maximum hydraulic capacity	MHC	Sufficient or insufficient

Table 3. Factors influencing the degradation of sewerage pipes

Results and discussions:

Construction of the comparison matrix : The construction of the comparison matrix represents the most important step of the AHP method. It is constructed from Table (1) using the Saaty scale (1980). The results are shown in Table 4.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Criteria	COL	AGE	I-E	SOIL	ENV	STR	OPR	CHA	MOB	MHC	S_i	W_i
COL	1	2	1/4	5	2	1	4	2	4	1/3	21,583	0,103
AGE	1/2	1	1/6	4	1/3	1/2	4	1/4	3	1/4	14,000	0,067
I-E	4	6	1	9	3	3	9	3	8	2	48,000	0,229
SOIL	1/5	1/4	1/9	1	1/6	1/6	1	1/8	1/3	1/7	3,496	0,017
ENV	1/2	3	1/3	6	1	2	5	2	3	1/2	23,333	0,111
STR	1	2	1/3	6	1/2	1	6	1/2	4	1/2	21,833	0,104
OPR	1/4	1/4	1/9	1	1/5	1/6	1	1/8	2	1/7	5,246	0,025
CHA	1/2	4	1/3	8	1/2	2	8	1	6	1	31,333	0,150
MOB	1/4	1/3	1/8	3	1/3	1/4	1/2	1/6	1	1/7	6,101	0,029
MHC	3	4	1/2	7	2	2	7	1	7	1	34,500	0,164
Total sum (T)											209,426	

Table 4. Pair-wise comparison matrix for the criteria

The consistency ratio value obtained from equation (5) does not exceed the allowable value (CR = 6.58% <10%), therefore the judgments made are consistent and the results of the pairwise comparison matrix can be correctly used in the PROMETHEE II method. The results of the consistency index (CI), maximum eigenvalue (λ_{max}) and the randomized index (RI) obtained are given as follows: CI = 0.098, λ_{max} = 10.884, RI = 1.49.

Weight	0.103	0.067	0.229	0.017	0.111	0.104	0.025	0.15	0.029	0.164
Criteria	COL	AGE	E/I	SOIL	ENV	STR	OPR	CHA	MOB	MHC
col1	1	27	4	1	1	5	1	2	2	2
col2	2	17	4	1	2	9	2	1	2	1
col3	1	37	1	2	1	7	2	2	1	1
col4	1	18	1	1	1	4	2	2	2	2
col5	1	24	1	1	1	7	2	2	2	2
col6	1	23	1	2	1	6	1	2	2	1
col7	1	35	1	1	1	10	2	1	2	1
col8	1	21	1	1	1	5	2	1	2	1
col9	1	16	1	2	1	7	2	2	2	1
col10	1	14	4	1	1	9	2	2	2	1
Min	1	14	1	1	1	4	1	1	1	1
Max	2	37	4	2	2	10	2	2	2	2
Max-Min	1	23	3	1	1	6	1	1	1	1

Table 5. Evaluation of collectors according to the PROMETHEE II method

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Col	col 1	col 2	col 3	col 4	col 5	col 6	col 7	col 8	col 9	col 10	ϕ^+	ϕ	Rang
col 1	0.00	0.38	0.42	0.40	0.30	0.46	0.54	0.61	0.46	0.23	0.42	0.28	**1**
col 2	0.34	0.00	0.58	0.55	0.55	0.57	0.44	0.55	0.61	0.28	0.50	0.26	**2**
col 3	0.21	0.23	0.00	0.19	0.08	0.20	0.23	0.34	0.07	0.08	0.18	-0.04	**5**
col 4	0.03	0.38	0.19	0.00	0.00	0.19	0.31	0.31	0.23	0.23	0.21	-0.05	**6**
col 5	0.13	0.38	0.19	0.17	0.00	0.36	0.31	0.49	0.23	0.23	0.28	0.11	**4**
col 6	0.12	0.23	0.03	0.19	0.02	0.00	0.17	0.34	0.07	0.08	0.14	-0.14	**9**
col 7	0.20	0.17	0.13	0.17	0.17	0.20	0.00	0.17	0.17	0.17	0.17	-0.11	**7**
col 8	0.03	0.07	0.03	0.17	0.00	0.03	0.00	0.00	0.07	0.07	0.05	-0.35	**10**
col 9	0.15	0.17	0.03	0.12	0.02	0.13	0.17	0.27	0.00	0.08	0.13	-0.12	**8**
col 10	0.13	0.15	0.36	0.33	0.33	0.36	0.38	0.48	0.33	0.00	0.32	0.16	**3**
ϕ^-	0.15	0.24	0.22	0.25	0.16	0.28	0.28	0.40	0.25	0.16	/		

Table 6. Final classification of collectors according to the PROMETHEE II method

It is found from the results obtained in Table 6 that the two collectors [col 1 (ϕ = 0.28); col 2 (ϕ = 0.26)] are classified as critical collectors requiring emergency rehabilitation actions.

The collectors [col 10 (ϕ = 0.16); col 5 (ϕ = 0.11)] are also a priority and will be the subject of maintenance and upkeep work. Finally the collectors [col 3 (ϕ = -0.04); col 4 (ϕ = -0.05); col 7 (ϕ = -0.11); col 9 (ϕ = -0.12); col 6 (ϕ = -0.14); col 8 (ϕ = -0.35)] are classified as less critical and will be monitored and controlled.

Conclusion :

The results found can help ONA managers to make decisions appropriate to their policy and planning strategy. So for the ten collectors studied. Based on the results obtained, we classified the interventions as follows:

- Two collectors must be programmed for the rehabilitation ;
- Two collectors will be the subject of upkeep and maintenance work ;
- Six collectors must be subject to monitoring and control.

References:

Bedjou A., Boudoukha A., Bousseler B. (2019), *Assessment of wastewater asset management effectiveness in the case of rare data and low investments,* International Journal of Environmental Science and Technology **16(7)**: 3781-3792. http://dx.doi.org/10.1007/s13762-018-2005-3.

Benzerra A., Cherrared M., Chocat B., Cherqui F., Zekiouk T. (2012), *Decision support for sustainable urban drainage system management: A case study of Jijel, Algeria*, Journal of environmental management **101**: 46-53. http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.01.027.

Bonierbale T. (2004) *Éléments pour l'évaluation de la qualité environnementale des systèmes d'assainissement urbains. Ingénierie de l'environnement.* Université de Marne la Vallée, Français. tel-00722725.

Boukhari S., Djebbar Y., Amarchi H., Sohani A. (2017), *Application of the analytic hierarchy process to sustainability of water supply and sanitation services: the case of Algeria,* Water Supply **18(4):** 1282-1293. http://dx.doi.org/10.2166/ws.2017.194.

Cherqui F., Werey C., Ibrahim M., Closet J. F., Le Gauffre P. (2010), *Gestion des réseaux d'assainissement - Évaluation et calage d'indicateurs de dysfonctionnement à partir de jugements d'experts.* hal-00465812f.

Fumey M. (2001), *Méthode d'Evaluation des Risques Agrégés : application au choix des investissements de renouvellement d'installations,* l'institut national polytechnique de toulouse.

Henriet L. (2000), *Systèmes d'évaluation et de classification multicritères pour l'aide à la décision : Construction de modèles et procédures d'affectation.* Paris.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Igroufa M., Benzerra A., Seghir A. (2020), *Development of an assessment tool for infrastructure asset management of urban drainage systems,* Water Science & Technology **82(3):** 537-548. http://dx.doi.org/10.2166/wst.2020.356

Ghavami S. M. (2019), *An Effective Approach for Assessing Risk of Failure in Urban Sewer Pipelines Using a Combination of GIS and AHP-DEA*. Journal Process Safety and Environmental Protection **133**: 275-285. http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2019.10.036.

Kessili A., Benmamar S. (2016), *Prioritizing sewer rehabilitation projects using AHP-PROMETHEE II ranking method*, Water Science & Technology **73(2):** 283-291. http://dx.doi.org/10.2166/wst.2015.490.

Le Gauffre L., Joannis C., Vasconcelos E., Breysse D. (2007), *Performance Indicators and Multicriteria Decision Support for Sewer Asset Management*, Journal of Infrastructure Systems 13(2).

Mazen I. (2008), *Gestion patrimoniale des réseaux d'assainissement urbains : évaluation et agrégation d'indicateurs de performance précis ou flous* **193**.

Nafi A., Werey C. (2009), *Aide à la décision multicritère pour la hiérarchisation de tronçons d'assainissement dans le cadre d'une gestion patrimoniale,* Canadian Journal of Civil Engineering **36(7):**1207-1220. http://dx.doi.org/10.1139/L09-069.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Elaboration et caractérisation des nouveaux nanomatériaux de type spinelles (Mg;Sr) Al_2O_4

Khaled MAHI
Faculté des Sciences de la matière, département de physique, université de Tiaret. Laboratoire de physique des plasmas, matériaux conducteurs et leurs applications (LPPMCA).Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, USTO-MB. e-mail: khaled.mahi@univ-tiaret.dz

Rabah MOSTEFA
Faculté des sciences appliquées, département des sciences et de la technologie, université de tiaret.

Résumé:

Les céramique transparente a structure cristalline, utilisant les spinelles à base de magnésium, strontium et aluminium, trouvent beaucoup d'applications dans la réalisation des dispositifs émetteurs et récepteurs de rayonnement tels que, les fenêtres de caméras thermiques, les détecteurs quantiques et les lunettes de visée. Il est, également, employé comme catalyseurs dans le domaine de l'environnement. Les performances et les possibilités d'optimisation le fonctionnement de ces matériaux sont étroitement liées aux propriétés et caractéristiques optique et mécaniques, particulièrement aux faible niveau d'injection (Faible dopage). Dans le présent travail, nous avons synthétisé des poudres spinelle à base de Mg, Sr et Al par une méthode simple qui la méthode de auto-combustion, les échantillons préparés ont été caractérisés par plusieurs techniques (diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et UV-Visible). Les résultats obtenus par différents méthodes de caractérisation sont en bon accord avec les travaux disponibles dans la littérature réalistes sur ce matériau.

Mots–clés : Oxydes spinelle, auto-combustion, diffraction des rayons X, absorption optique.

1. Introduction

Les matériaux spinelles sont un grand groupe de composés inorganiques existant dans la nature ils attirent également de grandes attentions car cette structure compacte possède de nombreuses propriétés énormes qui pourraient s'appliquer dans divers domaines industriels. Les métaux cristallisant avec la structure spinelle cubique ou quadratique ont été étudiés par de nombreux chercheurs. Les propriétés de ces corps sont souvent surprenantes. Dans ce travail nous avons tenté de préparer des oxydes mixtes de formule spinelle AB_2O_4 par voie sol-gel et caractériser leurs structure, propriétés optiques, électrochimiques en vue de possibles applications de ces matériaux en tant qu'électrodes dans les piles à combustibles ou dans l'électrocatalyse ou comme photocatalyseurs pour la séparation de l'eau.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

2. Synthèse des oxydes MAl_2O_4 par combustion de solution

Les proportion stœchiométriques de nitrate d'aluminium $Al(NO_3)_3.9H_2O$, nitrate de magnésium $Mg(NO_3)_2.4H_2O$, nitrate de strontium $Sr(NO_3)_2$ et Urée CH_4N_2O sont dissoutes dans une quantité de l'eau distillée (100ml).

La solution homogène obtenue est mise sous l'agitation thermique 90°C jusqu'à obtention un liquide visqueux (gel) après 5h. Le gel séché dans une étuve pendant 15h a une température 120°C. Les quantités utilisées dans la synthèse sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Précurseur	L'oxyde
Urée (5.35 g)	
$Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (3.15 g) + A	$MgAl_2O_4$
$Sr(NO_3)_2$ (3.48 g) + A	$SrAl_2O_4$
A = $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (10 g)	

Tableau 1: Les quantités des nitrates et urée pour la synthèse.

3. Méthodes de Caractérisation

3-1. Caractérisation par spectroscopie UV-Visible

Pour les mesures optiques nous avons utilisée un spectrophotomètre UV-Visible de mark [SHIMADZU (UV-1650-PC)], dont l'intervalle de la longueur d'onde comprise entre 200nm et 900 nm. L'étude des propriétés optique des deux poudres synthétisé $MgAl_2O_4$ et $SrAl_2O_4$ est faite à partir des mesurer de l'absorbance et la transmittance. Ces mesures permettent de déduire le gap optique de nos matériaux synthétisé. Cette dernière est liée à l'énergie du photon incident hν comme décrit par la loi de Touc [1, 2]:

$$(\alpha h\upsilon)^n = A(h\upsilon - E_g) \quad (1)$$

Avec :α coefficient d'absorption, hν énergie des photons incidents, n exposant dépondant du type de transition ,E_g énergie de gap optique , A constante spécifique du matériau.

Les figures ci-dessous (fig. 1-a et fig. 1-b) représentent les spectres de transmittance et l'absorbance pour les deus structure $MgAl_2O_4$ et $SrAl_2O_4$, respectivement.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

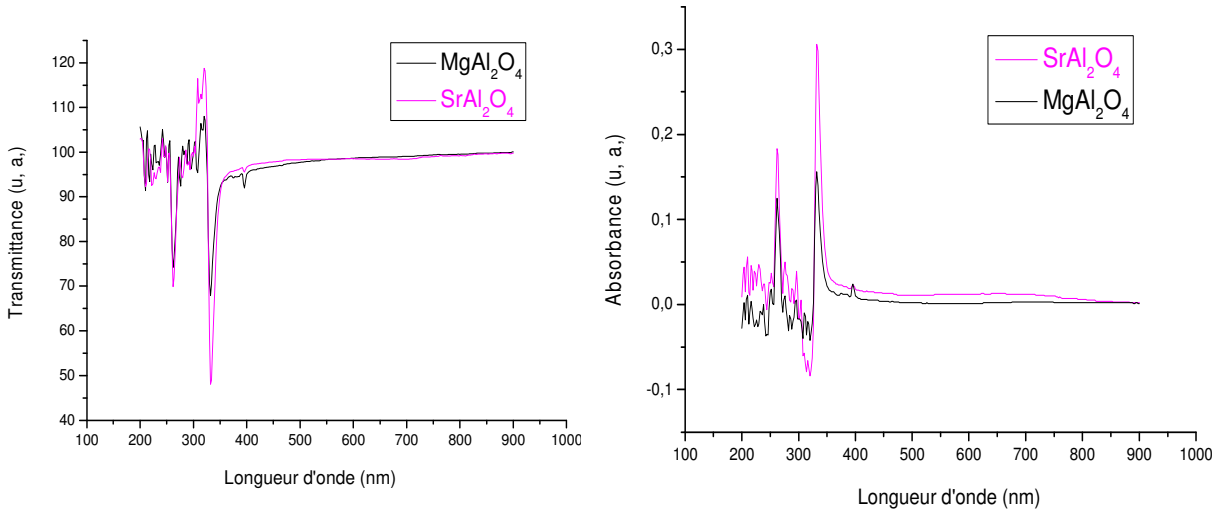


Figure 1 : a-Spectres de transmittance pour, $MgAl_2O_4$ et $SrAl_2O_4$
b-Spectres d'absorbance pour, $MgAl_2O_4$ et $SrAl_2O_4$

L'énergie de gap optique est déterminée à partir de la variation de $(\alpha h\upsilon)^2$ en fonction de l'énergie des photons incidents, par l'interception de la droite extrapolée avec l'axe des énergies comme illustré sur la figure 2.

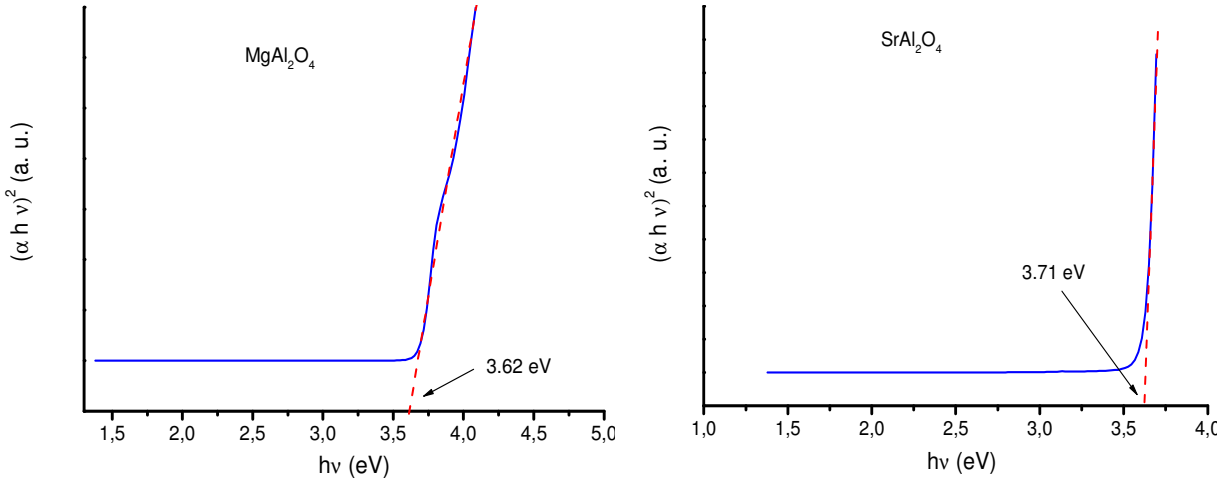


Figure 2 : Détermination du gap des matériaux $MgAl_2O_4$ et $SrAl_2O_4$

La valeur obtenue de l'énergie de gap optique pour $MgAl_2O_4$ égale 3.62 eV. Cette valeur est similaire à la valeur proposée par Salehabadi et al [3], pour $SrAl_2O_4$ la valeur obtenue égale 3.71 eV [4].

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

3-2. Caractérisation par diffraction de rayon X :

Nous avons utilisé dans ce travail est un diffractomètre de mark MiniFlex 600. Les rayons X ont été produit à partir d'une source de radiation CuKα, ayant une longueur d'onde égal (λ= 1.5406 Å), l'ongle de balayage 2θ entre 03°jusqu'à 90° avec le pas de 2θ est 0,02°.

A partir de spectre du DRX on peut d'identifier la structure cristalline des phases préparées et de s'assurer de leur pureté.

En peut calculer la taille moyenne des cristallites ainsi que les informations sur les deux structures étudiées a partir de l'analyse des spectres obtenus à l'aide d'un logiciel X'Pert Highscore [5].

La figure 3 présente plusieurs raies bien définies, tous les pics correspond à la phase spinelle de l'échantillon $MgAl_2O_4$ sont indexés dans la base de la structure cristalline hexagonale [6] dont le groupe d'espace P63 N°173, ICSD (Inorganic Crystal Structure Data base) Reference cod: 01-082-2001. La même chose pour la deuxième structure $SrAl_2O_4$ sont indexés dans la base de la structure cristalline hexagonale [7] dont le groupe d'espace P63 N°173, ICSD, réf code : 98-015-7457.

Les pics résulte pour les deux échantillons sont intenses et très étroits, suggérant ainsi une bonne cristallinité de la poudre.

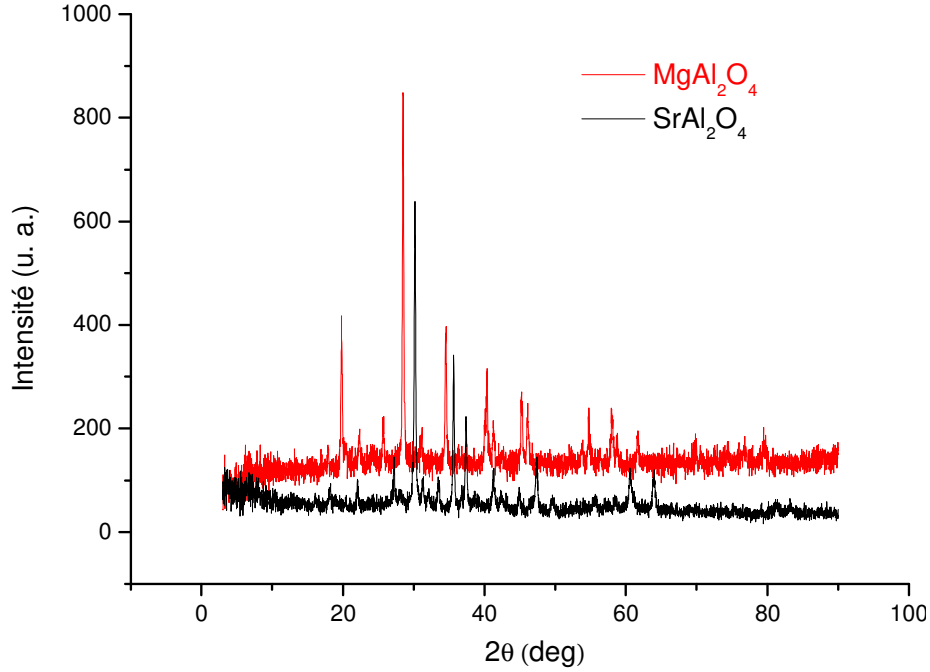


Figure 3 : Diffractogrammes de Rayons X pour $MgAl_2O_4$ et $SrAl_2O_4$.

Cette figure décrit l'évolution structurale en fonction de l'élément M de composé MAl_2O_4, nous avons remarqué bien sur cette figure le décalage entre les deux pic intenses, le pic correspondant l'élément Mg il se trouve à 2θ=28° et pour l'élément Ca le pic est situe à 2θ=30°.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

3-2-a. Calcul de la distance inter-réticulaire

La distance inter-réticulaire noté d_{hkl}, est distance entre deux plans cristallographiques, pour calculée cette distance nous avons utilisé la formule de Bragg [8] :

$$d_{hkl} = \frac{n.\lambda}{2Sin\theta} \quad (2)$$

θ : Angle de Bragg
n : Ordre de diffraction (n=1).
λ : Longueur d'onde des rayons X (λ= 1.5406 Å).

3-2-b. Calcul de la taille des grains

L'analyse par la technique de diffraction des rayons X nous permet non seulement d'identifier la structure cristalline mais aussi il nous donne la taille moyenne des cristallites à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction grâce à la formule de Debye-Scherrer [9].

$$D = \frac{k.\lambda}{\beta.\cos\theta} \quad (3)$$

θ angle de diffraction des Rayon-X. k constante ($k = 0.9$), $\beta(FWHM)$ largeur à mi-hauteur des pics, λ longueur d'onde.

3-2-c. Calcul du paramètre de maille

Le paramètre de maille est un facteur important, pour calculer ce paramètre de maille à partir des spectres de DRX en utilisant l'équation 4 déduite à partir de la relation liant la distance inter-réticulaire aux indices de Miller (hkl) qui est donnée pour un système cristalline hexagonale par l'équation suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3}\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{hk}{a^2} + \frac{k^2}{a^2}\right) + \frac{l^2}{c^2} \quad (4)$$

Le volume unitaire est calculé par la relation suivante :

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2.c \quad (5)$$

Les résultats obtenus pour les deux matériaux sont regroupés dans le tableau 2.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Echantillon	$MgAl_2O_4$	$SrAl_2O_4$
D (nm)	20.071	26.035
a = b(Å)	08,080	08.718
c (Å)	08,079	08.092
V(Å^3)	527,534	530.451

Tableau 2 : Les paramètres pour les deux échantillons $MgAl_2O_4$ et $SrAl_2O_4$

4. Conclusion

Dans ce travail, notre contribution a porté sur la synthèse, la caractérisation structurale, les propriétés optiques des oxydes spinelle de formule MAl_2O_4 (M=Mg et Sr).

L'étude de l'effet de l'élément M sur les caractéristiques structurales et sur les propriétés optiques pour les deux structures spinelle $MgAl_2O_4$ ainsi que $SrAl_2O_4$ obtenus par la méthode de combustion de solution. A cet effet, les échantillons préparés pour différentes éléments M, ont été caractérisés par deux techniques UV-Vis et DRX. Les principaux résultats obtenus sont :

- Les résultats relatifs aux caractérisations par DRX montre bien l'effet de l'élément M sur la structure spinelle MAl_2O_4.
- Le même résultat obtenu par la technique UV-Visible (la variation de l'énergie de gap).

Références

[1] L. Mustafa et al. (2014). *Investigation of Structural, Magnetic, and Optical Properties of ZnO Codoped with Co and Cd,* Adv. Cond. Matter Phys. 362864.

[2] Tauc, J. (1974). *Amorphous and Liquid Semiconductors; Plenum Press:* New York, 171 pp

[3] A. Salehabadi et al. (2017). *Sol-Gel auto-combustion synthesis and physicochemical properties of $BaAl_2O_4$ nanoparticles; electrochemical hydrogen storage performance and density functional theory,* Renewable Energy 114, 1419-1426.

[4] V. Sharma et al. (2018). *Combustion synthesis and characterization of blue long lasting phosphor $CaAl_2O_4$: Eu^{2+}, Dy^{3+} and its novel application in latent fingerprint and lip mark detection,* Physica B 535, 149–156.

[5] https://www.malvernpanalytical.com/en/products/category/software/x-ray-diffraction-*software*

[6] H. Ryu, et al. (2008). *Effect of Sr substitution on photoluminescent properties of BaAl2O4: Eu2+, Dy3+,* Physica B 403,126–130.

[7] M.A. Rodrıguez et al. (2012).*Solution combustion synthesis and sintering behavior of CaAl2O4,* Ceramics International 38. 395–399.

[8] B.D. Cullity, J.W. Weymouth, (1957). *Elements of X-ray diffraction*, Am. J. Phys. 25 (6) 394–395.

[9] V. Singh, et al. (2007). *Synthesis, characterisation and luminescence investigations of Eu activated CaAl2O4 phosphor,* Optical Materials 30, 446–450.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

La conductivité thermique et les propriétés rhéologiques des nanofluides eau-TiO_2

Zoubida HADDAD
Ecole Nationale Supérieur des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral (ENSSMAL), Campus Universitaire de Dely Ibrahim Bois des Cars Dély, 16320 Ibrahim, Algeria.

Farida IACHACHENE
[2]Laboratoire Génie Physique des Hydrocarbures, Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie, Université M'Hamed Bougara de Boumerdes, Boumerdes, Algeria.

Résumé:

Dans la présent travail nous avons examiné la conductivité thermique, la viscosité et le comportement rhéologique du nanofluide eau-TiO_2, dont les particules sont très bien dispersées de sorte à manifester un véritable comportement "nano" des particules pour des fractionsmassique allant jusqu'à 34%. Nous avons montré que La conductivité thermique du nanofluide eau-TiO_2 ne montre aucune amélioration en raison des effets associés aux mécanismes proposés de transfert thermique dans les nanofluides tel que le mouvement brownien. Nous avons aussi montré que la raison de désaccord entre les modèles prédictif de la viscosité des nanofluides est due à la précision de la détermination de la taille moyenne des particules dans le fluide de base. En outre, une analyse rhéologique a montré que le nanofluide eau-TiO_2 présente un comportement Newtonien.

Mots clés: conductivité thermique - propriétés rhéologiques – nanofluides- eau-TiO2

Introduction :

Durant les dix dernières années, les chercheurs ont tenté de lever le verrou sur les limites du transfert de chaleur dans les fluides classiques tels que l'eau, les huiles moteur et les mélanges glycol-éthylène, en développant de nouvelles classes de fluides qui peuvent permettre de meilleures performances pour le refroidissement ou le chauffage pour les systèmes thermiques. En appliquant les nanotechnologies à l'ingénierie thermique, un nouveau concept "le nanofluide" introduit par Choi [1] a été proposé pour répondre à ce challenge. Il s'agit des dispersions de composites ses particules de taille nanométrique dans un fluide de base. Cependant, ces nanofluides ont suscité des grandes discussions en particulier sur la fiabilité de leur comportement thermique et rhéologique. Depuis les études de Choi et al. [2] et Eastman et al. [3] qui ont montré que la dispersion des nanoparticules améliore la conductivité thermique fluide de base de 40 à 150%, beaucoup d'autres chercheurs se sont intéressés à l'étude de la conductivité thermique des derniers. Lee et al. [115] ont montré que l'amélioration de la conductivité thermique pour un nanofluide préparé par la méthode "deux étapes" avec des nanoparticules ZnO, de petite taille (10 à 20 nm), est comparable à celle obtenue pour le nanofluide obtenu par la méthode "une étape" même si les particules sont de plus grande taille. Ils affirment que l'utilisation de la méthode "une étape" par injection directe des nanoparticules ZnO dans le fluide EG est nettement plus efficace

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

pour l'augmentation de la conductivité thermique que la réduction de la taille des particules. Wang et al. [4] et Li et al. [5] observent que la stabilité du nanofluide est très importante pour l'intensification de la conductivité thermique. Ils trouvent que de valeurs optimales du pH et de la concentration du SBDH peuvent conduire à des valeurs élevées de la conductivité thermique du nanofluide. Lee et al. [6] ont travaillé sur les nanofluides Al_2O_3 et CuO. Ils trouvent que le nanofluide contenant le Cuivre a une meilleure conductivité que celui contenant de l'Aluminium. Zhu et al. [7] ont examiné l'effet d'agrégation pour le nanofluide eau-Fe_3O_4, et ont constaté que les clusters et l'alignement des nanoparticules est à l'origine de l'accroissement anormal de la conductivité thermique. Teng et al. [8] ont mesuré la conductivité thermique du nanofluide eau-Al_2O_3 pour différentes tailles de particules et à différentes températures. Les résultats expérimentaux obtenus montrent que l'augmentation de la température et la réduction de la taille des particules accroissent la conductivité thermique. Das et al. [9] ont également étudié l'effet de la température sur des nanofluides Al_2O_3 ou CuO, ils observent qu'une augmentation de deux à quatre fois de la conductivité thermique peut avoir lieu sur une gamme de température allant de 21°C à 52°C. Ils attribuent ce résultat à l'effet du mouvement intrinsèque stochastique car les petites particules induisent des conductivités plus grandes que celles des particules de plus grande taille. Xie et al. [10] montrent que la conductivité du nanofluide contenant de l'Al2O3 croit progressivement avec la différence du pH et le point isoélectrique de la particule Al_2O_3. Buongiorno et al. [11] ont mené un benchmark international sur les propriétés des nanofluides (INPBE). Ils conclurent que la conductivité thermique croit quand la concentration et le rapport d'aspect des nanoparticules croient et les données expérimentales ne révèlent pas de comportement anormal pour la gamme des nanofluides testés.

Bien que les mérites des nanofluides pour l'amélioration du transfert de chaleur dépendent du compromis entre la conductivité thermique et la viscosité, cependant l'effet de viscosité et le comportement rhéologique du nanofluide ont reçu beaucoup moins d'attention par rapport à la conductivité thermique. Nguyen et al. [12,13] ont étudié l'effet de la température sur la viscosité des nanofluides Al_2O_3-eau et CuO-eau. Ils ont mentionné que la viscosité des nanofluides diminue quand la température croit. Chevalier et al. [14] ont mesuré la viscosité de SiO_2 avec de l'éthanol pour trois tailles différentes du diamètre de particule 35, 94, 190 nm et ont mis en évidence que la viscosité augmente avec la diminution de la taille des particules. Ils ont également observé que la viscosité augmente anormalement avec l'augmentation des concentrations en volume. Lu and Fan [15] ont étudié, numériquement et expérimentalement, la viscosité de Al_2O_3 avec de l'eau et du mélange éthylène-glycol pour différentes tailles de nanoparticules. Ils ont trouvé que la viscosité du nanofluide diminue avec l'augmentation du diamètre des particules. Prasher et al. [16] ont indiqué que la viscosité du nanofluide n'est pas une fonction exacte du diamètre des nanoparticules. Ils ont étudié le mélange propylène-glycol avec des particules de Al_2O_3 de diamètre de 27, 40 et 50 nm et ont observé que la viscosité du nanofluide change très faiblement et de manière anormale, avec la taille des particules. Timofeeva et al. [17] ont rapporté que les formes allongées des particules comme

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

les plaquettes et les cylindres induisent une viscosité supérieure pour les mêmes concentrations que les formes sphériques. Das et al. [18] ont montré un comportement newtonien du nanofluide eau-Al_2O_3 pour une concentration en volume comprise entre 1% et 4% et que la viscosité du nanofluide augmente avec l'augmentation de la concentration en particules. Yu et al. [19] ont étudié le comportement rhéologique du nanofluide pour l'AIN avec EG et PG. Ils ont constaté que pour des concentrations en volume inférieures à 5%, le nanofluide se comporte comme un fluide newtonien et au-delà, il adopte un aspect non newtonien propre à un fluide rhéofluidifiant. Garget al. [20] ont montré que la viscosité du nanofluide contenant des nanotubes de carbone "CNT" augmente avec le temps de sonication, jusqu'à une valeur maximale et ensuite diminue. Ils ont attribué l'augmentation de la première phase au declustering de faisceaux des nanotubes, tandis que la baisse qui suit résulte de leur détérioration. Wang et al. [21] ont analysé la viscosité relative du nanofluide eau-Al_2O_3 en utilisant trois méthodes différentes pour la dispersion des nanoparticules : le mélange mécanique, le revêtement des particules avec des polymères et la filtration. Ils ont rapporté que la première méthode conduit à une viscosité plus élevée par rapport aux deux autres, ce qui indique que ces deux dernières ont provoqué une meilleure dispersion. Pour plus de détails concernant les travaux de recherche antérieurs relatifs à la conductivité et la viscosité dynamique des nanofluides, le lecteur pourra se référer à l'étude de Apmann et al. [22].

Problématique :

Notons que la commercialisation des nanofluides nécessite la détermination précise et rigoureuse de leurs propriétés thermo-physiques avant de les considérer comme une nouvelle source d'économie d'énergie. Cependant, nous avons examiné la conductivité thermique et les propriétés rhéologiques du nanofluide eau-TiO_2, dont les particules sont très bien dispersées de sorte à manifester un véritable comportement "nano" des particules pour des fractions massiques allant jusqu'à 34%. Les résultats sont comparés aux résultats donnés par des modèles théoriques classiques ainsi qu'à des résultats expérimentaux publiés dans la littérature.

Matériel et caractérisation

Les nanofluides eau-TiO_2, avec des concentrations massiques allant de 0 à 34% ont été fourni par Iolitec (Ionic liquids Technologies, Germany). La taille des nanoparticules est de 30 nm avec une pureté de 99,5%. Pour analyser la stabilité et la dispersion du nanofluide, nous avons mesuré le potentiel *Zeta* à l'aide d'un analyseur Nano particule (HORIBA, SZ-100) pour des concentrations massiques de 28% et 34%. Il a été trouvé que les valeurs du potentiel zêta sont supérieures à la limite empirique ±30 mV, valeur au-delà de laquelle la solution est stable. Il est important de remarquer que, dans la littérature, le potentiel Zeta est plutôt donné pour les solutions avec des faibles concentrations [23]. Selon le fabricant, les nanofluides de TiO_2-eau ont été préparés sans ajout de tensioactifs. La taille des nanoparticules de TiO_2 présentés dans l'eau à une concentration massique de 34% a été mesurée en utilisant l'analyseur de Nano particules (HORIBA, SZ-100). Le diamètre moyen relevé est de 40±1.4 nm.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Nous avons utilisé, pour la mesure de la conductivité thermique, l'analyseur des propriétés thermiques KD2 Pro (Decagon Devices, Inc., USA). Son principe est basé sur la technique du fil chaud. Une sonde capteur KS-1 de 1.3 mm de diamètre et 60 mm de longueur est utilisée. La sonde permet de mesurer la conductivité thermique des liquides sur une gamme de 0.2-2 W/mK avec une précision de ±5%. La calibration a été effectuée en mesurant la conductivité thermique de l'eau distillée à 20, 30 et 40°C. Les valeurs trouvées sont respectivement 0.58 W/mK, 0.61 W/mK et 0.62 W/mK. Ces dernières sont en bon accord avec les valeurs publiées dans la littérature par A. Bejan [23]. La déviation relative maximale obtenue est de 1.7%.

Les mesures rhéométriques ont été menées avec un rhéomètre Physica MCR 501 (Anton Paar, Germany). Un cylindre coaxial, adapté pour les faibles viscosités, est utilisé pour mesurer la viscosité du nanofluide. Le contrôle de la température du fluide est assuré par un bain thermique avec une précision de 0.01°C. Un cylindre coaxial avec un diamètre "bob" de 26.659 mm, un diamètre "cup" de 28.918 mm et une hauteur de gap de 40 mm a été utilisé. La viscosité de l'eau distillée à 20°C et 30°C est respectivement de $1.01x10^{-3}$Pa.s et $8.082x10^{-3}$Pa.s. Ces valeurs sont en accord avec celles de A. Bejan [23] avec une déviation relative maximale de 1.3%.

Résultats et discussion

La figure 1 illustre les rapports prédits et mesurés de la conductivité thermique du nanofluide eau-TiO_2 par rapport à celle du fluide de base à 20 et 40°C et pour des concentrations volumiques des nanoparticules allant jusqu'à 10,8%. La figure 1 montre que la conductivité thermique du nanofluide eau-TiO_2 est en bon accord avec le modèle de Maxwell avec un écart relatif inférieur à 4,9% à 20°C. Cela implique que la conductivité thermique du nanofluide eau-TiO_2 ne varie pas avec la température. De plus, la conductivité thermique mesurée ne montre aucune amélioration due aux effets associés aux mécanismes proposés pour le transfert thermique dans les nanofluides. A titre d'exemple, le mouvement Brownien qui a été déclaré comme l'un des principaux mécanismes possibles pour l'augmentation anormale du transfert de chaleur dans les nanofluides. Dans le même contexte, Evans et al. [24] ont montré que le mouvement Brownien induit par l'écoulement du fluide à l'échelle nanométrique à un effet négligeable sur le transport thermique et ne peut pas expliquer l'augmentation significative de la conductivité thermique. Ceci indique clairement que les corrélations existantes dans la littérature peuvent donner des prédictions inappropriées de la conductivité thermique des nanofluides.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

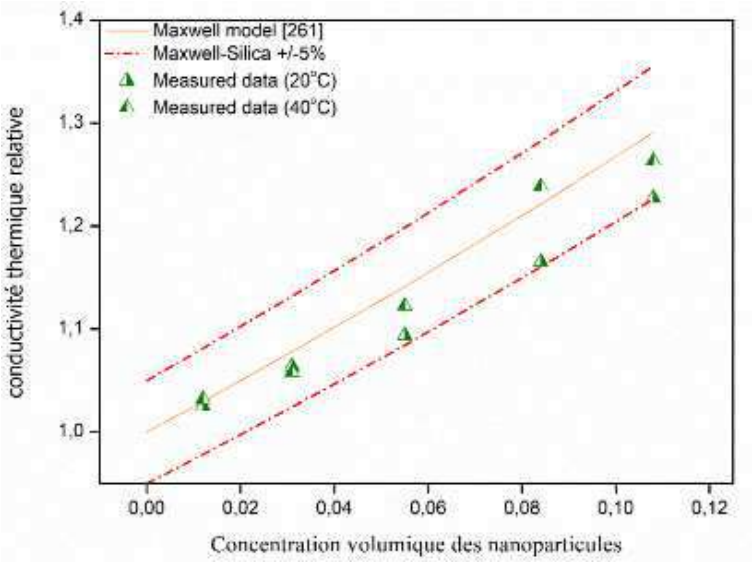


Fig.1. La conductivité thermique relative du nanofluide en fonction de la concentration des nanoparticules.

La figure 2 présente une comparaison des valeurs mesurées de la conductivité thermique du nanofluide eau-TiO_2 et les valeurs expérimentales disponibles dans la littérature. La figure montre le manque de l'accord entre les résultats obtenus par différents chercheurs. Les résultats de Masuda et al. [26] et Murshed et al. [27] montre une amélioration significative de la conductivité thermique du nanofluide eau-TiO_2. Par exemple, une augmentation de 22% à une concentration volumique de 5,5% est observée par Murshed et al. [27]. Par contre, les conductivités thermiques obtenues par Fedele et al. [28] sous-estime le modèle de Maxwell à des concentrations volumiques élevées et à des températures comprises entre 296 K et 323 K, alors qu'elle surestime le modèle de Maxwell à des températures comprises entre 332 K et 353 K, tandis que les résultats de l'expérience de Yiamsawasd et al. [29] sont plus proches de ceux obtenus à partir du modèle de Maxwell. Cette grande dispersion des résultats montre que la nature du nanofluide et son mode de synthèse sont de toute première importance.

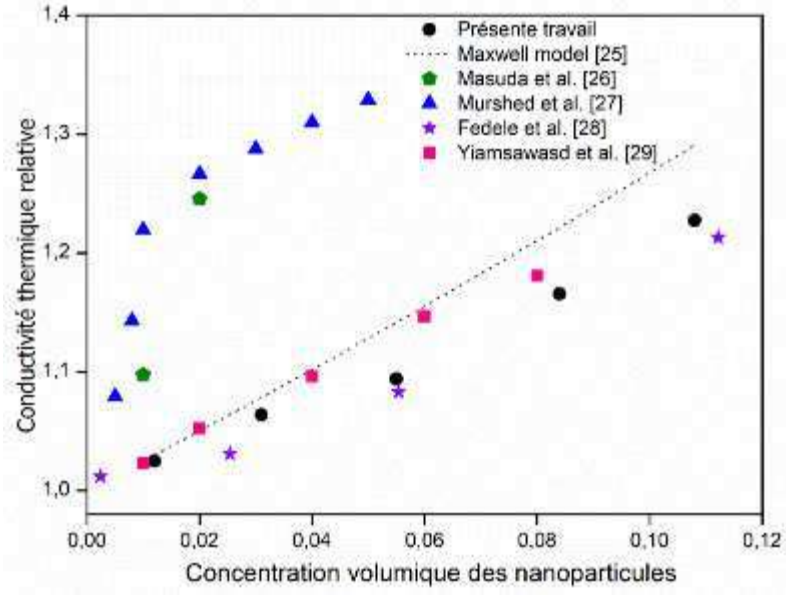


Fig.2. Comparaison de la conductivité thermique relative du nanofluide avec celles issues de la littérature.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

La figure 3 représente la viscosité dynamique du nanofluide eau-TiO_2 en fonction de la température. On peut noter que la loi d'évolution de la viscosité avec la température n'est pas modifiée par l'inclusion des nanoparticules ; la viscosité dynamique du nanofluide diminue de façon exponentielle avec la température. Ce comportement de la viscosité suit la tendance générale observée pour les liquides. Cette observation peut traduire le fait que l'ajout des nanoparticules ne modifie pas considérablement les interactions entre les molécules du fluide de base. La figure montre également que la dispersion de nanoparticules TiO_2 dans le fluide de base augmente considérablement la viscosité dynamique du fluide sur toute la plage de températures étudiées. On observe une augmentation d'environ 270% de la viscosité du fluide de base pour une fraction volumique maximale de 10,8%. Cette augmentation anormale de la viscosité est attribuée à la formation d'agglomérats. Par conséquent, il est évident que la viscosité du nanofluide dépend de la taille des agrégats formés par les particules dans le liquide, et non pas de la taille initiale de la nanoparticule.

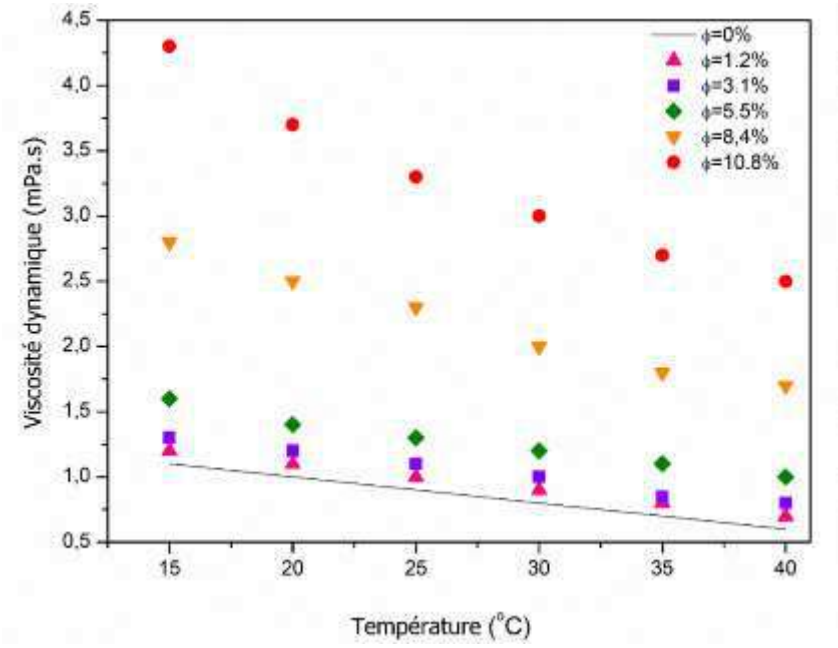


Fig.3. La viscosité dynamique du nanofluide en fonction de la température et pour différentes concentrations volumiques des nanoparticules.

La figure 4 présente l'évolution de la viscosité relative, définie comme le rapport de la viscosité du nanofluide et la viscosité du fluide de base, en fonction de la température et de la fraction volumique des nanoparticules. On peut voir qu'avec l'augmentation de la fraction volumique des nanoparticules, la viscosité relative augmente. D'autre part, la viscosité relative ne varie pas de façon significative lorsque la température augmente. La viscosité décroit légèrement d'environ 3,6% pour une fraction volumique des nanoparticules de 1,2%. Cependant, cette dépendance devient significative à des concentrations de nanoparticules très élevée. En outre, la figure montre que la dépendance en température de la viscosité du nanofluide est principalement déterminée par la dépendance en température de la viscosité du fluide de base.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

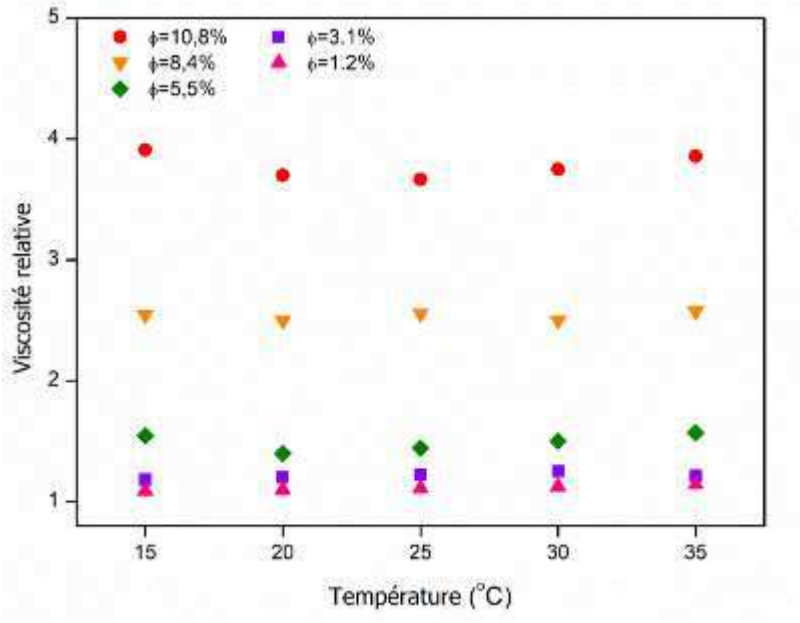


Fig.4. La viscosité relative du nanofluide en fonction de la température et pour différentes concentrations volumiques des nanoparticules.

La figure 5 montre une comparaison entre la viscosité mesurée et celle calculée avec les modèles prédictifs proposés pour les nanofluides. Les résultats montrent que les valeurs des mesures sont beaucoup plus élevées que celles prédites par les modèles Brinkmann et Batchelor, particulièrement, pour les grandes concentrations volumiques (des concentrations supérieures à 4%). En fait, il est intéressant de noter que même si Batchelor a pris en compte la contribution du mouvement Brownien, l'écart entre le modèle de Batchelor et celui de Brinkmann est inférieur à 1%. On peut aussi remarquer un comportement contradictoire apparent dans la figure concernant la viscosité du nanofluide TiO_2. En fait, les données rapportées en utilisant les corrélations empiriques à 20 ° C sont soit supérieures ou inférieures aux données actuelles, même à faible concentration de particules. D'autre part, les résultats de Pack et cho [19] et Fedele et al. [56] à 25 ° C et 20 ° C, respectivement, se situent dans la plage raisonnable des données actuelles. Cette disparités des résultats peut être attribué à divers facteurs tels que les méthodes utilisées pour la préparation des nanofluides; l'ajout de dispersants, ajustement du pH, ainsi que les différentes techniques de mesure.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

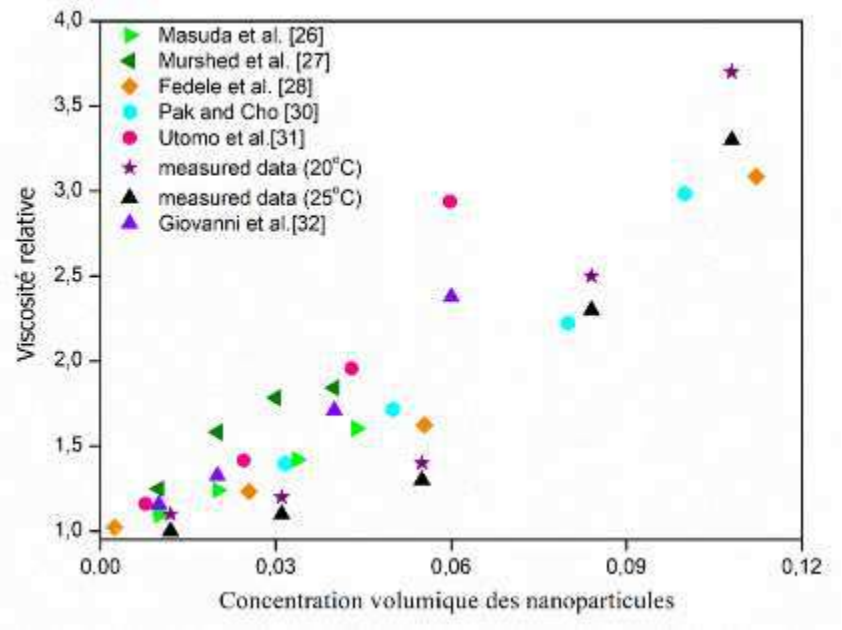


Fig.5. Comparaison des résultats expérimentaux de la viscosité avec les modèles prédictifs reportés dans la littérature.

Le comportement rhéologique et l'évolution de la viscosité dans les suspensions colloïdales sont connus depuis le début du siècle dernier. Les mesures effectuées sur les nanofluides ne permettent toutefois pas d'établir une loi de comportement commune pour tous ces fluides. Certaines mesures montrent que le comportement suit une loi Newtonienne [61] (viscosité qui ne varie pas avec le taux de cisaillement), tandis que d'autres, présentent des comportements non-Newtoniens [62], selon la taille et la forme des nanoparticules, la concentration, la viscosité du fluide de base, la température, etc. Afin d'étudier le comportement rhéologique du nanofluide TiO_2, nous représentons dans la figure 8 la variation de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement pour différentes concentrations. On peut constater clairement que le nanofluide TiO_2 présente un comportement newtonien jusqu'à une fraction volumique de 34%. Un résultat similaire a été observé par Fedele et al. [56]. Ce résultat, cependant, contredit l'examen de Tseng et Lin [63], qui ont observé un comportement d'écoulement pseudo plastique pour des concentrations volumique comprises entre 5% et 12%. Pack et Cho [19] ont observé un comportement non-Newtonien (pseudo plastique) à une concentration volumique de 10% et ont conclu que le pH du nanofluide affecte fortement son comportement.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

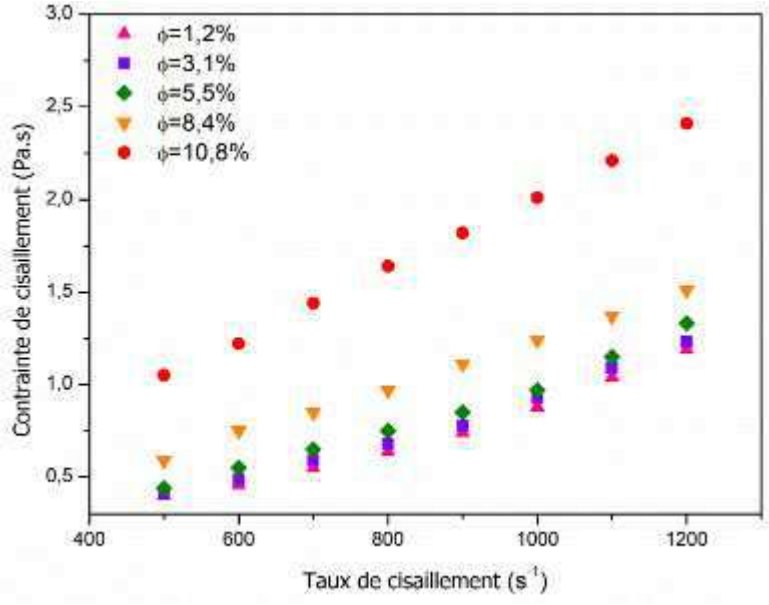


Fig.6. Variations de la contrainte de cisaillement du nanofluide en fonction du taux de cisaillement à T=30°C.

Conclusion

Dans le présente étude, la conductivité thermique, la viscosité dynamique ainsi que le comportement rhéologique du nanofluide eau- TiO_2 ont été examinés. Le diamètre de la nanoparticule TiO_2 est égale à 30 nm et la fraction volumique en nanoparticules varie de 0 à 34% dans la plage de température de 20 à 40°C. Les principales conclusions dégagées de ce travail sont énumérées ci-dessous :

- La conductivité thermique du nanofluide considéré concorde bien avec la théorie du milieu effectif, à savoir, le modèle de Maxwell, et ne montre aucune amélioration par rapport aux effets associés aux mécanismes proposés de l'intensification du transfert du nanofluide tel que le mouvement Brownien.
- La viscosité dynamique mesurée diminue de façon exponentielle avec la température tandis qu'elle augmente avec la concentration volumique des nanoparticules. De plus, la viscosité relative ne varie pas de façon significative lorsque la température augmente
- La dispersion des nanoparticules dans le fluide de base augmente considérablement la viscosité dynamique du fluide sur toute la plage de températures étudiées. On observe une augmentation d'environ 270% de la viscosité du fluide pour une fraction massique de 34%. C'est une augmentation importante qui peut engendrer des pertes de charge non négligeables ce qui constitue un handicap pour les applications technologiques.
- Une variation linéaire de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement est observée ce qui signifie que le nanofluides TiO_2-eau présente un comportement Newtonien.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

D'autres recherches théoriques et expérimentales sur les propriétés thermophysiques sont nécessaires afin d'être en mesure d'utiliser les nanofluides pour l'amélioration du transfert de chaleur dans les systèmes thermiques.

Références:

[1] Choi US. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. ASME Fluids Engineering Division 1995;231:99–105.

[2] S.U.S. Choi, Z.G. Zhang, W. Yu, F.E. Lockwood, E.A. Grulke, Anomalous thermal conductivity enhancement in nano-tube suspensions, Appl. Phys. Lett. 79 (2001) 2252–2254.

[3] Eastman JA, Choi SUS, Li S, Yu W, Thompson LJ. Anomalously increased effective thermal conductivities of ethylene glycol-based nanofluids containing copper nanoparticles. Applied Physics Letters 2001;78:718–20.

[4] Xian-ju Wang, Dong-sheng Zhu, S. Yang, Investigation of pH and SDBS on enhancement of thermal conductivity in nanofluids, Chemical Physics Letters 470 (1–3) (2009) 107–111.

[5] X.F. Li, D.S. Zhu, X.J. Wang, N. Wang, J.W. Gao, H. Li, Thermal conductivity enhancement dependent pH and chemical surfactant for Cu-H2O nanofluids, Thermochimica Acta. 469 (2008) 98–103.

[6] S. Lee, S.U.S. Choi, S. Li, J.A. Eastman, Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles, J. Heat Transfer 121 (1999) 280–289.

[7] H. Zhu, C. Zhang, S. Liu, Y. Tang, Y. Yin, Effects of nanoparticles clustering and alignment on thermal conductivities of Fe_3O_4 aqueous nanofluids, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 023123-1–023123-3.

[8] T.P. Teng, Y.H. Hung, T.C. Teng, H.E. Moa, H.G. Hsu, The effect of alumina/water nanofluid particle size on thermal conductivity, Appl. Therm. Eng. 30 (2010) 2213–2218.

[9] S.K. Das, N. Putra, P. Thiesen,W. Roetzel, Temperature dependence of thermal conductivity enhancement for nanofluids, J. Heat Transfer 125 (2003) 567–574.

[10] H. Xie, J. Wang, T. Xi, Y. Liu, F. Ai, Q. Wu, Thermal conductivity enhancement of suspensions containing nanosized alumina particles, J. Applied Physics 91 (7) (2002) 4568–4572.

[11] J. Buongiorno, D.C. Venerus, N. Prabhat, T. McKrell, J. Townsend, R. Christianson, et al., A benchmark study on the thermal conductivity of nanofluids, J. Appl. Phys. 106 (2009) 094312.

[12] Nguyen CT, Desgranges F, Roy G, Galanis N, Mare T, Boucher S, Angue Minsta H. Temperature and particle-size dependent viscosity data for water-based nanofluids–hysteresis phenomenon. International Journal of Heat and Fluid Flow 2007;28:1492–506.

[13] C.T. Nguyen, F. Desgranges, N. Galanis, G. Roy, T. Maré, S. Boucher, H. Angue Mintsa, Viscosity data for Al_2O_3–water nanofluid-hysterisis: is heat transfer enhancement using nanofluids reliable? I. Journal Thermal Sci 47 (2008) 103–111.

[14] J. Chevalier, O. Tillement, F. Ayela, Rheological properties of nanofluids flowing through microchannels. Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 233103.

[15] W. Lu, Q. Fan, Study for the particle's scale effect on some thermo-physical properties of nanofluids by a simplified molecular dynamics method, Eng. Anal. Bound. Elem. 32 (4) (2008) 282–289.

[16] R. Prasher, D. Song, J.Wang, Measurements of nanofluid viscosity and its implications for thermal applications, Appl. Phys. Lett. 89 (2006) 133108.

[17] E.V. Timofeeva, J.L. Routbort, D. Singh, Particle shape effects on thermophysical properties of alumina nanofluids, J. Appl. Phys. 106 (2009) 014304.

[18] S.K. Das, N. Putra, W. Roetzel, Pool boiling characteristics of nano-fluids, Int. J. Heat Mass Transfer 46 (5) (2003) 851–862.

[19] Wei Yu, Huaqing Xie, Yang Li, Lifei Chen, Experimental investigation on thermal conductivity and viscosity of aluminum nitride nanofluid, Particuology. 9 (2011) 187–191.

[20] Paritosh Garg, Jorge L. Alvarado b, Charles Marsh, Thomas A. Carlson, David A. Kessler, Kalyan Annamalai, An experimental study on the effect of ultrasonication on viscosity and heat transfer performance of multi-wall carbon nanotube-based aqueous nanofluids, Int. J. Heat and Mass Transfer. 52 (2009) 5090–5101.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

[21] Wang XW, Xu XF, Choi SUS. Thermal conductivity of nanoparticle–fluid mixture. Journal of Thermophysics and Heat Transfer 1999;13:474–480.
[22] Apmann, K.; Fulmer, R.; Soto, A.; Vafaei, S. Thermal Conductivity and Viscosity: Review and Optimization of Effects of Nanoparticles. Materials 2021, 14, 1291. https://doi.org/10.3390/ma14051291.
[23] A. Bejan**, "**Convection Heat Transfer"**,** *John Wiley & Sons,* 3rd ed*, 2004.*
[24] W. Evans, J. Fish, P. Keblinski, Role of Brownian motion hydrodynamics on nanofluid thermal conductivity, Applied Physics Letters 88 (9) (2006) 93116.
[25] J.C. Maxwell, "ATreatise on Electricity and Magnetism," 1st Edition, vol. 1, Clarendon Press, Oxford, U.K (1873) 360–366.
[26] H. Masuda, A. Ebata, K. Teramae, N. Hishinuma, Netsu Bussei (Japan) 7, 227 (1993).
[27 S.M.S. Murshed, K.C. Leong, C. Yang, Enhanced thermal conductivity of TiO2—water based nanofluids, Int. J. Thermal Sciences. 44 (2005) 367–373.
[28] Laura Fedele, Laura Colla, Sergio Bobbo, Viscosity and thermal conductivity measurements of water-based nanofluids containing titanium oxide nanoparticles, Int. J. refrigeration. 35 (2012) 1359-1366.
[29] Thakleaw Yiamsawasda, Ahmet Selim Dalkilicb, Somchai Wongwisesa, Measurement of the thermal conductivity of titania and alumina nanofluids, Thermochimica Acta 545 (2012) 48– 56.
[30] Pak BC, Cho YI. Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles.Experimental Heat Transfer 1998;11: 151–70.
[31] Adi T. Utomo, HeikoPoth, Phillip T. Robbins, Andrzej W. Pacek, Experimental and theoretical studies of thermal conductivity, viscosity and heat transfer coefficient of titania and alumina nanofluids, Int. J. Heat and Mass Transfer. 55 (2012) 7772–7781.
[32] Giovanni A. Longo, Claudio Zilio, Experimental measurement of thermophysical properties of oxide–water nano-fluids down to ice-point, Experimental Thermal and Fluid Science. 35 (2011) 1313–1324.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

EMPIRICAL CALCULATION OF Kβ/Kα INTENSITY RATIOS FOR HEAVY-Z ELEMENTS

Assala HAMIDANI
PhD student, Department of Matter Sciences, Faculty of Sciences and Technology, Mohamed El Bachir El Ibrahimi University; and Laboratory of Materials Physics, Radiation and Nanostructures (LPMRN), Bordj-Bou Arreridj. e-mail: assala.hamidani@univ-bba.dz; hamidani-assala@outlook.fr

Abdelhalim KAHOUL
Professor and Derector, PhD, Department of Matter Sciences, Faculty of Sciences and Technology, Mohamed El Bachir El Ibrahimi University; and Laboratory of Materials Physics, Radiation and Nanostructures (LPMRN), Bordj-Bou Arreridj. e-mail: ahalim.kahoul@gmail.com

Salim DAOUDI
Lecturer, PhD, Department of Matter Sciences, Faculty of Sciences and Technology, Mohamed El Bachir El Ibrahimi University; and Laboratory of Materials Physics, Radiation and Nanostructures (LPMRN), Bordj-Bou Arreridj. e-mail: salzdg@gmail.com

Abstract:
In this study, experimental Kβ/Kα X-ray intensity ratios for elements from $_{80}$Hg to $_{96}$Cf have been taken from different sources, then arranged in a tabular form. These data have been investigated and the weighted average values of the intensity ratios $(K\beta/K\alpha)_W$ have been tabulated. Following this, new empirical average Kβ/Kα X rays intensity ratios have been established for elements from $_{80}$Hg to $_{96}$Cf using an interpolation that employs the popular analytical function $\left((K\beta/K\alpha)_W/\left(1-(K\beta/K\alpha)_W\right)\right)^{\frac{1}{4}}$ as a function of the atomic number Z. The results have been compared with the standard theoretical, experimental and empirical values. In general, our values are in good agreement with other works.

Key words: Kβ/Kα X ray intensity ratios, empirical calculation.

Problematic:

This study is motivated by the huge lack of experimental values of Kβ/Kα X rays intensity ratios for elements in the range $84 \leq Z \leq 90$, due to the fact that these elements are difficult to handle. Our main purpose is to deduce empirical average Kβ/Kα X rays intensity ratios for elements in the range $80 \leq Z \leq 96$ to compensate for the significant shortage of data for elements with $84 \leq Z \leq 90$.

Introduction:

For various fields of fundamental and applied physics, such as physical chemistry, elemental analysis and medical research; quantitative knowledge of the emission of characteristic X-rays is highly important. Besides, the precise measurement of the X-ray intensity ratios is important in order to determine which theoretical model best reflects the

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

experimental data. Hence, the investigation of the Kβ/Kα intensity ratio values has been performed repeatedly by several authors using different experimental conditions (Marques al., 1980; Bhuinya & Padhi, 1992; Bé *et al*., 1998; Bennal & Badiger, 2006; Cevik *et al*., 2007; Aylikci *et al*., 2011). Scofield used the Hartree-Slater theory to make important theoretical calculations (Scofield, 1974). However, there were considerable discrepancies between the theoretical and experimental values (Ertuğral *et al*., 2007), as well as between the different experimental results themselves. Such circumstances encouraged our research team to perform fittings with analytical functions based on the available experimental data to derive the empirical Kβ/Kα intensity ratios. The results were compared to other theoretical, empirical, semi-empirical and experimental values previously published in the literature (Nelson *et al*., 1969; Scofield, 1974; Ertuğral *et al*., 2007; Daoudi *et al*., 2020).

Method and results:

The prime reason for this study is to calculate empirical average Kβ⁄Kα X rays intensity ratios for elements with $80 \leq Z \leq 96$. In order to calculate these empirical Kβ⁄Kα X rays intensity ratios, we first need to calculate the weighted average values of the intensity ratios $(K\beta/K\alpha)_W$. This is motivated by the fact that, for the same element, there are several published experimental results $(K\beta/K\alpha)_{Exp}$ obtained from various methods and conditions. The formula used to calculate these weighted average values $(K\beta/K\alpha)_W$ is:

$$\left(\frac{K\beta}{K\alpha}\right)_W \pm \varepsilon = \frac{1}{\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{\left(\Delta\left(\frac{K\beta}{K\alpha}\right)_{exp-i}\right)^2}} \sum_{i=1}^{N} \frac{\left(\frac{K\beta}{K\alpha}\right)_{exp-i}}{\left(\Delta\left(\frac{K\beta}{K\alpha}\right)_{exp-i}\right)^2} \pm \frac{1}{\left(\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{\left(\Delta\left(\frac{K\beta}{K\alpha}\right)_{exp-i}\right)^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

Where $(K\beta/K\alpha)_{exp\text{-}i}$ is the experimental intensity ratio, $\Delta(K\beta/K\alpha)_{exp\text{-}i}$ represents the uncertainty of the i^{th} experimental value and N is the number of experimental data. Then, the weighted average values calculated from formula (1) have been compared to various experimental data (Slivinsky & Ebert, 1969; Hansen *et al*., 1970; de Pinho, 1971; McCrary *et al*., 1971; Schmidt-Ott & Fink, 1972; Deconninck & Longree, 1977; Kasagi *et al*., 1986; Rao *et al*., 1987; Dasmahapata & Mukherjee, 1995; Ertuğrul *et al*., 1995; Durak & Özdemir, 1998; Bennal & Badiger, 2006; Cevik *et al*., 2007; Yalçin, 2007; Bennal *et al*., 2010; Sreevidya *et al*., 2013; Anand *et al*., 2014; Sreevidya *et al*., 2014) for elements in the range of $80 \leq Z \leq 96$ separately by plotting the following ratio against the atomic number Z:

$$S = (K\beta/K\alpha)_{exp} / (K\beta/K\alpha)_W \quad (2)$$

Where $(K\beta/K\alpha)_{exp}$ refers to the experimental data collected from several papers, $(K\beta/K\alpha)_W$ indicates the weighted average values. (Fig. 1) shows the distribution of the ratio S vs the atomic number Z. As we may see in (Fig. 1), all the points of S are between 0.95 and 1.05 (except for the $_{92}U$ and $_{94}Pu$ values of Sreevidya (Sreevidya *et al*., 2013)). This means that, the calculated weighted values $(K\beta/K\alpha)_W$ are compatible with the experimental data. Then,

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

with the intention of calculating empirical average Kβ⁄Kα X rays intensity ratios for elements with $80 \leq Z \leq 96$, we used the well-known formula:

$$\left(\left(K\beta/K\alpha\right)_W/\left(1-\left(K\beta/K\alpha\right)_W\right)\right)^{\frac{1}{4}} = \sum_i a_i Z^i \tag{3}$$

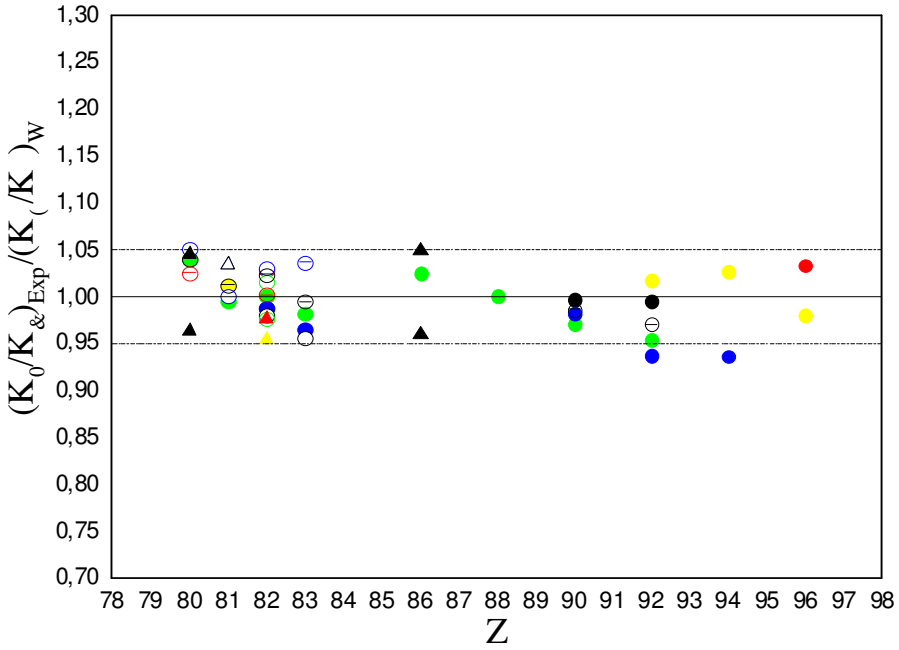


Fig.1. The distribution of the ratio $S = (K\beta/K\alpha)_{exp} / (K\beta/K\alpha)_W$ according to the atomic number Z. ●: Slivinsky and Ebert (1969), ●: Hansen et al. (1970a), ●: de Pinho (1971), ●: McCrary et al. (1971), ●: Schmidt-Ott and Fink (1972), ○: Deconninck and Longree (1977), ○: Kasagi et al. (1986), ○: Rao et al. (1987), ○: Dasmahapatra and Mukherjee (1995), ⊖: Ertuğrul et al. (1995), ⊖: Durak and Özdemir (1998), ⊖: Bennal and Badiger (2006), ⊖: Cevik et al. (2007), ▲: Yalçin (2007), ▲: Bennal et al. (2010), ▲: Sreevidya et al. (2013), ▲: Anand et al. (2014), △: Sreevidya et al. (2014).

The method employing this formula has been used in several works (Aylikci *et al.*, 2011; Kahoul *et al.*, 2014). It consists of plotting the quantity $\left(\left(K\beta/K\alpha\right)_W/\left(1-\left(K\beta/K\alpha\right)_W\right)\right)^{\frac{1}{4}}$ according to the atomic number Z and then fitting it, as seen in (Fig. 2). The polynomial down below has been used as an analytical function for the fitting:

$$\left(\left(K\beta/K\alpha\right)_W/\left(1-\left(K\beta/K\alpha\right)_W\right)\right)^{\frac{1}{4}} = \sum_n^3 b_n Z^n = g(Z) \tag{4}$$

Where $(K\beta/K\alpha)_W$ refers to the weighted average values of the intensity ratios previously calculated. Thus, new empirical average Kβ⁄Kα X rays intensity ratios $(K\beta/K\alpha)_{emp}$ have been obtained using the following formula:

$$\left(\frac{K\beta}{K\alpha}\right)_{emp} = \frac{g(Z)^4}{1+g(Z)^4} \tag{5}$$

With: b_0= -14.6732590174; b_1= 0.5371100438; b_2= -0.0062299635; b_3= $2.4132621252\times10^{-5}$.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

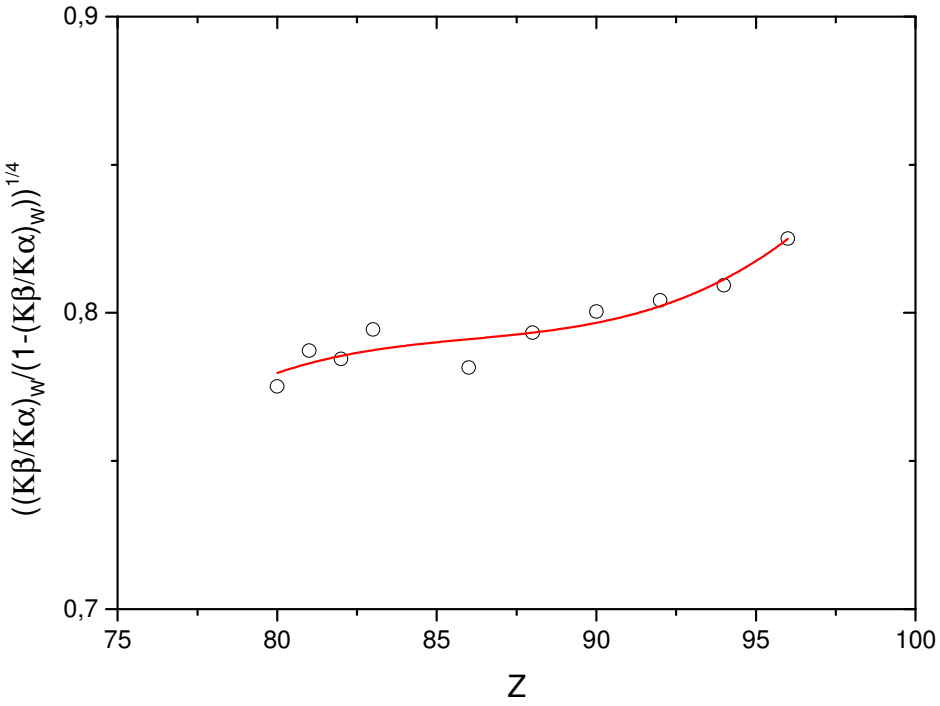


Fig.2. Distribution of $\left((K\beta/K\alpha)_W/(1-(K\beta/K\alpha)_W)\right)^{\frac{1}{4}}$ as a function of atomic number.

The weighted average values $(K\beta/K\alpha)_W$ and the empirical intensity ratios $(K\beta/K\alpha)_{emp}$ calculated according to the formula (1) and (5) respectively, for elements with $80 \leq Z \leq 96$ have been tabulated in (Table1). The uncertainties for $(K\beta/K\alpha)_W$ have also been added.

Z	$(K\beta/K\alpha)_W$	$(K\beta/K\alpha)_{emp}$
80	0,2653±0,0004	0,2740
81	0,2775±0,0022	0,2751
82	0,2746±0,0011	0,2762
83	0,2848±0,0058	0,2772
84	-	0,2783
85	-	0,2792
86	0,2717±0,0009	0,2803
87	-	0,2814
88	0,2837±0,0236	0,2826
89	-	0,2842
90	0,2910±0,0024	0,2861
91	-	0,2885
92	0,2949± 0,0022	0,2917
93	-	0,2959
94	0,3002±0,0068	0,3013
95	-	0,3084
96	0,3166±0,0062	0,3174

Table 1. Weighted average values $(K\beta/K\alpha)_W$ and empirical intensity ratios $(K\beta/K\alpha)_{emp}$ calculated in this work.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

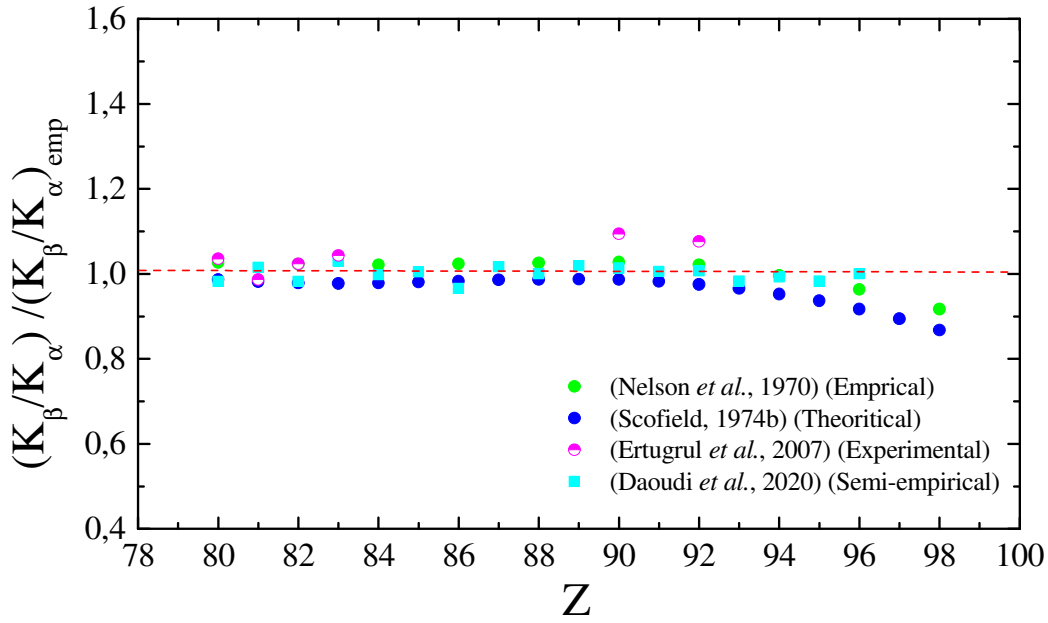


Fig.3. Ratio to the present calculation of our empirical values; the empirical values of Nelson *et al.*, 1969; the theoretical values of Scofield, 1974; the semi-empirical values of Daoudi *et al.*, 2020 and the experimental measurements of Ertuğrul *et al.*, 2007.

As seen in (Fig. 3), the empirical values of Nelson (Nelson *et al.*, 1969); the theoretical values of Scofield (Scofield, 1974), the semi-empirical values of Daoudi (Daoudi *et al.*, 2020) and the experimental measurements of Ertuğrul (Ertuğrul *et al.*, 2007) have been normalized to our empirical calculations, then evaluated as a function of the atomic number *Z*. It is clear from (Fig. 3) that our empirical average Kβ/Kα X rays intensity ratios are in good agreement with others' values for element in the range $80 \leq Z \leq 92$ (except for the $_{90}$Th and $_{92}$U values of Ertuğrul (Ertuğrul *et al.*, 2007)). In fact, the deviation between our calculations and Scofield's theoretical values (Scofield, 1974) varies in the range of 1.25%- 2.49%. The deviation also varies in the range of 2.09%-2.75%, 1.32%-9.40%, 0.0048%-3.46%, between our calculations and Nelson's results (Nelson *et al.*, 1969); Ertuğrul's values (Ertuğrul *et al.*, 2007) and Daoudi's calculations (Daoudi *et al.*, 2020), respectively. Knowing that, the formula used to calculate the deviation D is as follows $D(\%) = \left| \left((K\beta/K\alpha) - (K\beta/K\alpha)_{emp}\right)/(K\beta/K\alpha)_{emp} \right| \times 100$. However, starting from the atomic number Z= 93 we observe a major divergence (within the range of 0.016%-8.29% for practically all the values). It is thought that the disagreement in this region is due to the fact that only few measurements are made for elements with high atomic number Z, owing to the fact that these elements are rare and difficult to handle.

Conclusion:

In this contribution, various experimental Kβ/Kα x-ray intensity ratios have been used to calculate the empirical Kβ/Kα x-ray intensity ratios in the atomic range $80 \leq Z \leq 96$. For the whole range of used atomic numbers, the calculated empirical intensity ratios represent a good compromise between theoretical and experimental values.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

References:

Anand, L. F., Gudennavar, S. B., Bubbly, S. G., & Kerur, B. R. (2014), *K-shell X-ray intensity ratios and vacancy transfer probabilities of Pt, Au, and Pb by a simple method.* Journal of Experimental and Theoretical Physics **119:** 392–397.

Aylikci, N. K., Aylikci, V., Kahoul, A., Tiraşoğlu, E. N., Karahan, I. H., & Cengiz, E. R. (2011), *Effect of p H treatment on K-shell x-ray intensity ratios and K-shell x-ray-production cross sections in ZnCo alloys,* Physical Review A **84:** 042509.

Bé, M.-M., Lépy, M.-C., Plagnard, J., & Duchemin, B. (1998), *Measurement of relative X-ray intensity ratios for elements in the 22≤ Z≤ 29 region,* Applied radiation and isotopes **49:** 1367–1372.

Bennal, A. S., & Badiger, N. M. (2006), *Measurement of K–L radiative vacancy transfer probabilities for Ta, Au and Pb in a 2π geometrical configuration,* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **247:** 161–165.

Bennal, A. S., Niranjan, K. M., & Badiger, N. M. (2010), *Determination of K to L shell total vacancy transfer probabilities using a weak gamma source: An alternative method*, Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **111:** 1363–1371.

Bhuinya, C. R., & Padhi, H. C. (1992), *Alloying effect on the Kbeta/Kalpha intensity ratios of Ti, Cr and Ni*, Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **25:** 5283.

Cevik, U. Ğ., Kaya, S., Ertugral, B., Baltas, H. A., & Karabıdak, S. M. (2007), *K-shell X-ray fluorescence cross-sections and intensity ratios for some pure metals at 59.5 and 123.6 keV*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **262:** 165–170.

Daoudi, S., Kahoul, A., Aylikci, N. K., Sampaio, J. M., Marques, J. P., Aylikci, V., Deghfel, B. (2020), *Review of experimental photon-induced Kβ/Kα intensity ratios,* Atomic Data and Nuclear Data Tables **132:** 101308.

Dasmahapatra, B., & Mukherjee, A. (1995), Accurate *measurement of K X-ray intensities of elements with Z= 79–82,* Physical Review A **51:** 3546.

De Pinho, A. G. (1971), *Experimental determination of relative radiative decay rates of vacancies in the K shell,* Physical Review A **3:** 905.

Deconninck, G., & Longree, M. (1977), *K-shell ionization of heavy atoms by 40-110-MeV α particles,* Physical Review A **16:** 1390.

Durak, R., & Özdemir, Y. (1998), *K-to L-and M-shell radiative vacancy transfer probability measurements in some elements from Nd to Pb,* Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics **31:** 3575.

Ertuğrul, M., Doğan, O., & Şimşek, Ö. (1997), Measurement *of radiative vacancy distributions for the L2, L3 subshell and M shell of some elements with atomic range 69≤ Z≤ 92,* Radiation Physics and Chemistry **49:** 221–224.

Ertuğral, B., Apaydın, G., Çevik, U., Ertuğrul, M., & Kobya, A. İ. (2007), *Kβ/Kα X-ray intensity ratios for elements in the range 16≤ Z≤ 92 excited by 5.9, 59.5 and 123.6 keV photons,* Radiation Physics and chemistry **76(1):** 15-22.

Hansen, J. S., Freund, H. U., & Fink, R. W. (1970), *Relative K X-ray transition probabilities at Z= 96 from 149Cf decay*, Nuclear Physics A **153:** 465–468.

Kahoul, A., Aylikci, N. K., Aylikci, V., Deghfel, B., Kasri, Y., & Nekkab, M. (2014), *New procedure calculation of photon-induced Kβ/Kα intensity ratios for elements 16S to 92U,* Journal of Radiation Research and Applied Sciences **7:** 346–362.

Kasagi, J., Yoshida, K., Murakami, T., & Harada, H. (1986*), Measurements of K α 2 to K α 1 intensity ratios for 62≤ Z≤ 82 by 3.5-MeV proton bombardment,* Physical Review A **34:** 2480.

Marques, M. I., Martins, M. C., & Ferreira, J. G. (1980), *The experimental relative intensity Kβ/Kα in elements with 33≤Z≤ 57,* Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics **13(1):** 41.

McCrary, J. H., Singman, L. V., Ziegler, L. H., Looney, L. D., Edmonds, C. M., & Harris, C. E. (1971), *K-fluorescent-x-ray relative-intensity measurements*, Physical Review A **4:** 1745.

Nelsonand, G. C., Saunders, B. G., & Salem, S. I. (1969), *K X-ray transition probabilities,* Atomic Data and Nuclear Data Tables **1:** 377–384.

Pv, S., Gudennavar, S. B., & Joseph, D. (2013), *Effect of internal conversion process on K-shell X-ray intensity ratios of Barium and Thallium,* Proceedings of the DAE Symp. on Nucl. Phys **58:** 524.

Rao, N. V., Reddy, S. B., & Sastry, D. L. (1987), *K β/K α X-ray intensity ratio followingK-electron capture and radioisotope excitation,* Il Nuovo Cimento A (1965-1970) **97:** 1–8.

Schmidt-Ott, W.-D., & Fink, R. W. (1972), *The determination by an independent method of P k electron capture probabilities in 133 Ba and 139 Ce decays gamma decay of 133 Ba,* Zeitschrift für Physik A Hadrons and nuclei **249:** 286–293.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Slivinsky, V. W., & Ebert, P. J. (1969), *Kα/Kβ X-ray intensity ratios for elements from Z= 29 to Z= 92,* Physics Letters A **29:** 463–464.

Sreevidya, P. V., Gudennavar, S. B., Joseph, D., & Bubbly, S. G. (2014), *K shell X-ray intensity ratios, K-Li, KL, and KM vacancy transfer probabilities of Ba and Tl following internal conversion process.* Canadian Journal of Physics **92:** 1489–1493.

Scofield, J. H. (1974), *Relativistic Hartree-Slater values for K and L X-ray emission rates,* Atomic Data and Nuclear Data Tables **14:** 121–137.

Yalçın, P. (2007), *Measurement of relative K X-ray intensity ratio following radioactive decay and photoionization,* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **254:** 182–186.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Modélisation des mécanismes de transport électronique dans une structure multicouche à base de semiconducteurs III-V

Khaled MAHI
Faculté des Sciences de la matière, département de physique, université de Tiaret. Laboratoire de physique des plasmas, matériaux conducteurs et leurs applications (LPPMCA).Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, USTO-MB. e-mail: khaled.mahi@univ-tiaret.dz

Hocine AÏT KACI
Laboratoire de physique des plasmas, matériaux conducteurs et leurs applications (LPPMCA).Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, USTO-MB.

Résumé :
Dans ce travail, nous avons étudié le comportement électrique courant tension d'une structure à hétérojonction GaSb/GaAlAsSb. Le comportement courant tension (I-V) d'un composant n'est pas toujours facile à interpréter, particulièrement aux faibles niveaux d'injection et lorsque le dispositif présente des courants parasites importants. Les modèles théoriques des courants s'écartent souvent des données expérimentales. Nous avons tenté de résoudre le problème des courants parasites en mettant au point une technique mathématique simple. Cette méthode, consiste à une calcule numérique de la deuxième dérivation du courant par apport a la tension appliquée pour en déduire les fuites propres au composant. Les données expérimentales sont par la suite corrigées et exploitées. Notre étude du comportement I-V des dispositifs à hétérojonction GaSb/GaAlAsSb s'est fait en deux étapes : Une première étape a consisté à rectifier les courants totaux mesurés par la méthode proposée. Ce travail avait pour but d'identifier les mécanismes de conduction dans notre système. La deuxième étape a été d'effectuer une modélisation des courants par les lois bien connues du transport électrique. Les résultats obtenus concordent avec les résultats de mesures. Deux mécanismes ont été mis en évidence : Le phénomène de génération recombinaison et le phénomène tunnel bande à bande.

Mots clés : Semi-conducteur, Jonction p-n, Caractéristique I-V, Résistance Shunt.

1. Introduction

Les mécanismes de transport de charges dans une jonction p-n sont liés au type de structure (homojonction ou hétérojonction) ainsi qu'aux propriétés des matériaux la constituant (nature du matériau, épaisseurs de couches, dopages). Ces mécanismes peuvent avoir lieu simultanément ou séparément selon la tension appliquée au composant. Dans ce qui suit, nous décrirons brièvement quelques mécanismes de transport de charges classiques, généralement observés, dans les dispositifs.

2. Mécanismes de transport

2-1. Mécanisme de diffusion

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Il s'agit d'un courant de porteurs minoritaires, trous de la région N qui diffusent vers la région p et électrons de la région P qui diffusent vers la région N. Dans les conditions de faible injection et dans le cas d'un régime stationnaire, la résolution des équations de continuité pour les électrons et les trous, fournit pour le courant de diffusion dont l'expression est [1-3] :

$$J_d = \left[\frac{qn_i^2}{N_a} \left(\frac{kT}{q} \frac{\mu_e}{\tau_e} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{qn_i^2}{N_d} \left(\frac{kT}{q} \frac{\mu_p}{\tau_p} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \times \left(\exp\left(\frac{qV}{kT} \right) - 1 \right) \quad (1)$$

Où J_d densité de courant, n_i densité intrinsèque du matériau, N_a dopage dans la région P et N_d dopage dans la région N.

2-2. Mécanismes de génération recombinaison

La zone de charge d'espace peut être le siège de mécanismes de génération et de recombinaison de porteurs de charges. Sous polarisation extérieure V_a, le taux de recombinaison r est donné par la loi de Shockley-Read [4] :

$$r = \frac{1}{\tau} \frac{n_i^{\,2}}{2n_i + p + n} (e^{\frac{qVa}{kT}} - 1) \quad (2)$$

τ : représente la durée de vie de génération recombinaison.

Mécanisme de recombinaison

Dans le cas d'une polarisation directe, la largeur de zone de charge d'espace diminue et les quantités n et p ne sont pas négligeables devant la densité intrinsèque du matériau n_i.
Le taux de recombinaison étant positif, le courant est un courant de recombinaison. Pour des tensions appliquées suffisamment importantes ($V_a >> kT/q$), la densité de courant de recombinaison sera donnée par [4] :

$$Jgr = Jr = q \int_{xp}^{xn} r dx = q \int_{xp}^{xn} \frac{n_i}{2\tau} e^{\frac{qVa}{2kT}} dx = \frac{qni}{2\tau} W(V_a)\, e^{\frac{qVa}{2kT}} \quad (3)$$

Les bornes d'intégration x_p et x_n, dans l'équation 3, sont les largeurs de la zone de charge d'espace dans chaque région. $W(V_a)$ l'épaisseur totale de la zone de charge d'espace sous polarisation inverse.

Mécanisme de génération

Dans le cas d'une polarisation inverse ($V_a < 0$) et en négligeant cette fois les densités de porteurs p et n devant la densité intrinsèque n_i, le taux de recombinaison devient négatif et la zone de charge d'espace devient le siège d'un mécanisme de génération de porteurs. La densité de courant génération s'écrit :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$Jgr = Jg = \int_{xp}^{xn} -\frac{q.ni}{2\tau}dx = -\frac{qni}{2\tau}W(Va) \tag{4}$$

2-3. Effet tunnel bande à bande

Ce mécanisme apparaît à fortes polarisations inverses [5]. L'application d'un champ électrique intense favorise le passage des électrons à travers les barrières d'énergie par effet tunnel [6-11]. Les porteurs qui traversent directement la barrière énergétique sont responsables du courant tunnel bande a bande [1,12,13]. En supposant une interface sans défauts et des dopages importants dans les deux régions de la jonction, la densité de courant tunnel bande à bande est donnée par l'expression [14] :

$$Jt_{bb} = \frac{q^3 E_m V_a \sqrt{2m_{bb}}}{4\pi\hbar^2 Eg^{1/2}} e^{(-\frac{4}{3}\frac{\sqrt{2m_{bb}}E_g^{3/2}}{qE_m\hbar})} \tag{5}$$

E_m : représente le champ électrique maximum à l'interface de la jonction. Il est donné par :

$$E_m = \left[2q\frac{N_a N_d}{N_a+N_d}.\frac{(V_d - V)}{\varepsilon}\right]^{1/2} \tag{6}$$

m_{bb} : Masse effective tunnel, qui s'écrit :

$$m_{bb} = 2\frac{(m_{*c}.m_{*lh})}{(m_{*c}+m_{*lh})} \tag{7}$$

3. Caractéristique expérimentale I-V d'une structure à jonction p-n

La caractéristique courant tension idéale d'une homojonction p-n ou d'une diode Schottky est donnée par [19] :

$$I = I_S(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1) \tag{9}$$

Où V est la tension de polarisation, n le coefficient d'idéalité et I_s le courant de saturation.

Les courants de fuites, qui apparaissent aux faibles polarisations directes ou inverses, sont généralement modélisés par une résistance parallèle à la jonction [21- 22].

La valeur de cette résistance donne des informations sur la qualité du composant et sur ces performances. Il est d'usage de déduire la valeur de cette résistance par extrapolation de la

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

partie linéaire de la caractéristique I-V inverse [23]. Lorsque le dispositif présente de faibles courants (cas des matériaux semi-conducteurs à large bande interdite), cette méthode reste difficile a cause des bruits de mesures observe aux faibles tensions. Nous avons choisi d'utiliser la caractéristique directe car les mesures sont plus aisées et les courants sont détectables avec un minimum de bruit.

4. Elimination des courants de fuites

La méthode que nous proposons, pour déterminer la résistance shunt consiste à une calcule numérique de la deuxième dérivation du courant par apport a la tension appliquée. Considérant l'équation phénoménologique suivante :

$$I = I_S\left(\exp\left(\frac{q(V - IR_S)}{nkT}\right) - 1\right) + \frac{(V - IR_S)}{Rsh} \tag{11}$$

Aux faibles polarisations la jonction présente des fuites importantes, caractérisées par une résistance shunt *Rsh*, et l'effet de résistance séries *Rs* est négligeable, l'équation (11) s'écrit :

$$I = I_S\left(\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1\right) + \frac{V}{Rsh} \tag{12}$$

A partir de l'équation (12) et pour les faibles polarisations, on obtient par une simple dérivation la conductance différentielle :

$$\frac{dI}{dV} = \frac{q}{nkT} I_S \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) + \frac{1}{Rsh} \tag{13}$$

Nous ajoutons dans chacun membre de l'équation (13) les termes suivantes $\frac{q}{nkT} I_S$, $\frac{q}{nkT}\frac{V}{Rsh}$ on obtient :

$$\frac{dI}{dV} = \frac{q}{nkT} I + \frac{1}{Rsh} + \frac{q}{nkT} I_S - \frac{q}{nkT}\frac{V}{Rsh} \tag{14}$$

Pour une deuxième dérivation par apport à la tension appliqué de cette dernière l'équation on obtient :

$$\frac{d^2 I}{dV^2} = \frac{q}{nkT}\frac{dI}{dV} - \frac{q}{nkT}\frac{1}{Rsh} \tag{15}$$

$$\frac{dI}{dV} = \frac{nkT}{q}\frac{d^2 I}{dV^2} + \frac{1}{Rsh} \tag{16}$$

L'équation (16) montre que la première dérive de la conductance dI / dV varie linéairement avec la deuxième dérivé de la conductance d^2I / dV^2. Le tracé $dI / dV = f(d^2I / dV^2)$, donner

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

une pente égale à *nkT/q*, l'ordonnée à l'origine fournit alors directement l'inverse de la valeur de la résistance de fuite *Rsh*, caractéristique de la jonction.

5. Phénomènes de transport dans le dispositif étudié

L'identification des phénomènes de transport dans un composant n'est pas toujours facile. Les équations phénoménologiques pour les mécanismes classiques tels que le phénomène de diffusion, le courant de génération, le courant de recombinaison ne sont généralement valables que dans le cas de structures parfaites, sans défauts de croissance ou de technologie. Les lois concernant le phénomène tunnel, bande à bande ou assisté, nécessitent la connaissance de certaines grandeurs telles que les densités d'états d'interface dans la structure les hauteurs de barrières tunnel. Nous avons ajusté les lois théoriques, données dans le paragraphe I, à la courbe expérimentale de notre échantillon. Pour les calculs, nous avons utilisé un dopage de $10^{18}\ cm^{-3}$ pour la couche GaSb (p) et $10^{17}\ cm^{-3}$ pour la couche GaAlAsSb (n). La durée de vie pour le coté *n* est de *1ns*. La valeur du potentiel de diffusion est prise égale à *666 mV*.

5-1. Mécanismes de transport en polarisation directe

Sur la figure 1, nous avons comparés les résultats de calculs théoriques avec les valeurs expérimentales pour une diode aveugle de diamètre; *480 µm*. Les points représentent les valeurs expérimentales et les lignes en traits plein les courants théoriques.

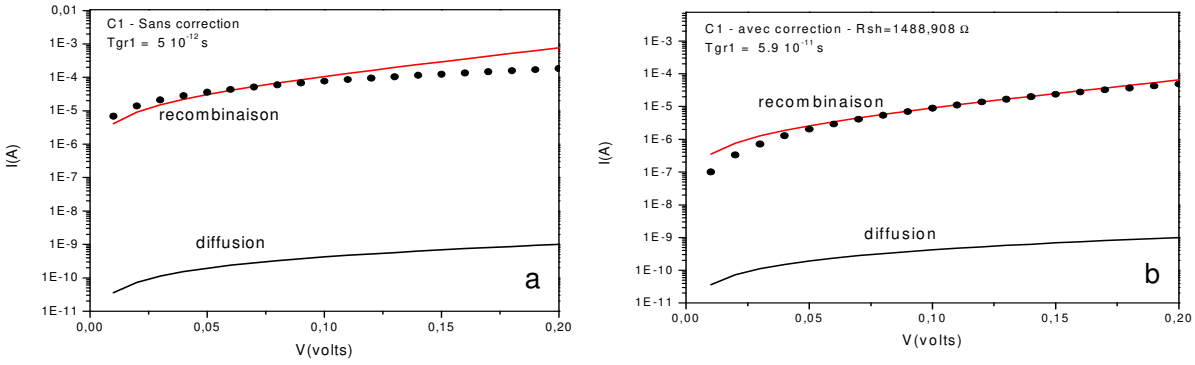


Figure 1 : Caractéristiques I -V directe théorique et expérimentale.
Echantillon de diamètre 480 µm. a – sans correction, b – avec correction

Les mesures sur notre échantillon obéir à un mécanisme de recombinaison dans la zone de déplétion. ce résultat est obtenu dans les cas des courbes corrigées et non corrigées. cela ne veut pas dire que le fait de retrancher les courants de fuites n'est pas utile. l'explication se trouve dans les valeurs de la durée de vie τ_{gr}. en effet, pour lisser les points expérimentaux corrigés, des durées de vie un peu plus importantes étaient

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

nécessaires. les valeurs de τ_{GR} vont de *1* à *5* picosecondes dans le cas des variations I-V non corrigées et de *2* à *60* picosecondes pour les variations I-V corrigées.

dans la gamme des faibles polarisations directes, le courant tunnel bande a bande et le courant tunnel assiste par les centres pièges n'apparaissent pas.

5-2. Mécanismes de transport en polarisation inverse

Les caractéristiques I = F (V) inverses obtenues expérimentalement et après extraction des courants de fuites, sont représentées sur la figure (2). ces mesures sont exploitées dans une gamme de tensions inverses plus large, entre 0 et 400 MV.

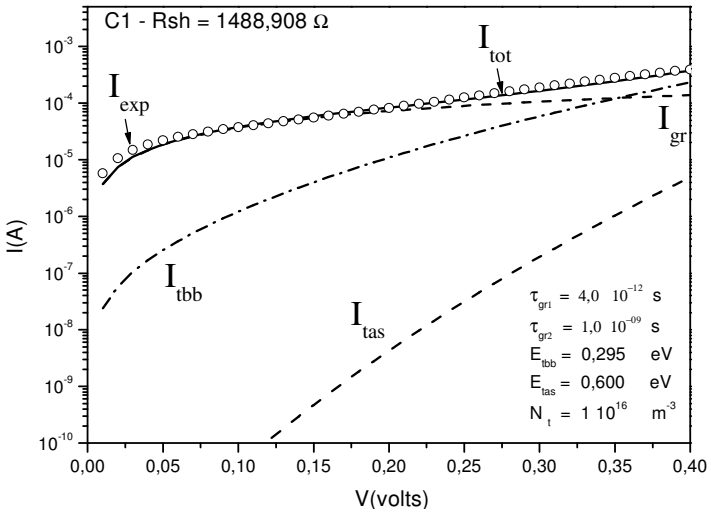


Figure 2 : Caractéristiques I -V inverses théorique et expérimentale.

Comme pour le cas des polarisations directes, la figure 2 ne montre aucun mécanisme de diffusion dans le cas des polarisations inverses. Cela peut s'expliquer par la couche de matériaux à grand gap GaAlAsSb qui constitue la région *n* de l'hétérojonction. Il en est de même pour le phénomène tunnel assisté par les centres pièges. D'après la figure4, le transport est dominé par la génération de porteurs dans la zone de charge d'espace, entre 0 et 200 mV. Au-delà de 200 mV inverses, la structure est fortement polarisée et le mécanisme tunnel bande à bande domine les courant d'obscurité total.

5. Conclusion

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Dans un premier temps, nous avons effectué une correction des caractéristiques obtenues sur notre échantillon. La résistance de fuite trouvée expérimentalement égale *1488Ω*. Ce procédé de rectification des données expérimentales s'est avéré très utile. Une modélisation simple, basé sur les lois classiques des mécanismes de courants, confirme l'existence du phénomène de génération recombinaison (G-R) dans l'hétérojonction GaSb/GaAlAsSb aux faibles polarisations directes et inverses.

Sous polarisations directes, le mécanisme mis en jeu est essentiellement un mécanisme de recombinaison des porteurs dans la zone de charge d'espace et dont les ordres de grandeurs restent bien plus élevés que ceux des courants de diffusion calculés. Dans le cas des polarisations inverses, l'hétérojonction GaSb(p)/GaAlAsSb(n) ne présente ni courant de diffusion ni courant tunnel assisté par les centres pièges. Seuls les mécanismes de génération et l'effet tunnel bande à bande sont responsables du transport dans ce système.

6. Références

[1] **V GOPAL, ET AL. (2001) SEMICOND. SCI. TECHNOL 16, 372-376**
[2] **A. ROGALSKI. (1988), INFRARED PHYS. 28 139-53**
[3] **J. Y. WONG. (1980), IEEE Trans. Electron Devices 27 48-57**
[4] H. Mathieu. (1987), Masson ed., Paris
[5] L. P. Chen, et al. (1992), Sol. Stat. Electron. Vol. 33, No. 8, pp. 1081-1084
[6] S. R. Forrest, et al. (1987), North Holland, Amsterdam
[7] D. V. Morgan et al. (1982), Phys . Stat . Sol . (a) , 72 251
[8] **S. R. FORREST. (1981), IEEE . J . QeVOL 17 , 2 , 217**
[9] **S. R. FORREST. (1980), APPL. PHYS. LETT. 37 (3), 322**
[10] H. Luquet , L . Gouskov , M . Perotin , A . Rjeb , T . Zarouri , G . Bougnot. (1986), J. Appl . Phys . 60 (10), 3582
[11] J. Shen, et al. (1982), Jpn. J. Appl. Phys. vol 21, 7, 1053
[12] **NEMIROVSKY ET AL. (1989), J. VAC.SCI. TECHNOL. A 7 528-35**
[13] **SINGH S K, ET AL. (2000), Semicond. Sci. Technol. 15 752-5**
[14] J. L. Moll. (1964), mcgraw-Hill, New York
[15] G. G. Allogho. (1994), Thèse de doctorat, Université de Montpellier II
[16] M. Mebarki. (1989), Thèse de doctorat, Université de Montpellier II,
[17] **M. MEBARKI, ET AL. (1990) J. APPL. PHYS. 68 (8), 0021- 8979**
[18] **N. TABTABAIE, ET AL. (1982) APPL. PHYS. LETT. 40, 415**
[19] S. M. SZE.,(1986)Devices.Wiley-Interscience, New York
[20] A. Ortiz Conde, et al. (2001) Sol. Stat. Electron. 45, 223-228
[21] P. Chattopadhyay., (1996)J. Phys. D: Appl. Phys. 29, 823-829
[22] V. Aubry and F. Meyer., (1994) J. Appl. Phys. 76 (12), 7973-7984
[23] **Z. OUENNOUGHI , M. CHEGAAR., (1999)SOLIDE-STATE ELECTRONICS 43, 1985-1988**

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

THERMAL PROPERTIES OF FERMIONIC OSCILLATOR UNDER THE EFFECT OF AN EXTERNAL MAGNETIC FIELD IN NONCOMMUTATIVE GEOMETRY

Lakhdar SEK
PhD student, Laboratory of Photonic Physics and Nano-Materials (LPPNNM), Department of Matter Sciences, University of Biskra, Biskra, Algeria. E-mail: lakhdar.sek @univ-biskra.dz

Mokhtar FALEK,
Prof, Laboratory of Photonic Physics and Nano-Materials (LPPNNM), Department of Matter Sciences, University of Biskra, Biskra, Algeria.
E-mail:mokhtar.falek@univ-biskra.dz

Mustafa MOUMNI
Prof, Laboratory of Photonic Physics and Nano-Materials (LPPNNM), Department of Matter Sciences, University of Biskra, Biskra, Algeria.
m.moumni@univ-biskra.dz

Abstract:
In this work, we study the oscillatory motion of a relativistic spin 1/2 particle (fermion) under the influence of an external magnetic field in a noncommutative space. We calculate the eigenvalues and eigenfunctions of energy using the Dirac equation of motion. Finally, we study the thermodynamic properties of the studied system; where we have shown that noncommutative geometry has a significant effect on our considered system.

Key words: Dirac equation, noncommutative geometry, thermodynamic properties.

Introduction:

The relativistic Dirac oscillator is an important potential for theory and application and was first discovered by Ito et al. (1) They considered a Dirac equation in which the moment p is replaced by $p - im\beta\omega r$, where r is the position vector, m is the mass of the particle and ω is the frequency of the oscillator. Moshinsky and Szczepaniak (2), who gave it the name Dirac oscillator (DO) because it resembles the non-relativistic harmonic oscillator with a very strong spin orbit coupling term. Physically it can be shown that the DO interaction is a physical system that can be interpreted as the interaction of the anomalous magnetic moment with a linear electric field (3,4). The electromagnetic potential associated with DO was determined by Benitez et al. (5). DO has aroused great interest, both because it provides one of the examples of the exact solving power of the Dirac equation (6), and because of its many physical applications. Spacetime (2 + 1) has also proven to be an interesting framework for discussing DO in relation to new phenomena (such as the quantum Hall effect and fractional statistics) in condensed matter physics(1 + 1) it was mentioned that spacetime is relevant for quark gluon plasma modeling studies (see Refs. (7, 8) and references therein).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Recently, the study of NC spaces and their implications in physics has become an extremely active area of research. It has attracted a lot of interest because of its applications in string theory, quantum Hall effect, confined Dirac fermions in graphene, the Lamb shift of hydrogen atom, NC quantum field theory, and quantum mechanics (9–13).

In the field of relativistic harmonic oscillators, DO has been discussed by Mirza et al. (14) in the NC space. The case of the single DO in the NC phase space has been generalized by Cai et al. (15) where they supposed that the position and the coordinates of the moment are NC. The reason is that in order to keep BoseEinstein statistics intact for identical particles, su would have to take into account both the non-commutativity of space and momentum. Mandal et al. (16,17) extended the study to DO in the presence of an external magnetic field in both cases. They only consider the case of non-commutativity in position in the NC space.Their results show that the problem of dimensional DO (2 + 1) in an external magnetic field can be accurately mapped to DO with reduced angular frequency in the absence of a magnetic field. We note here that the authors, in both cases, did not disclose the link of their problem with the JC model(18).

The thermal properties of the one-dimensional Dirac equation in an DO interaction were originally proposed by Pacheco et al. (19). Here we want to investigate the thermal properties of the system in non-commutative space. we test the influence of NC parameters on these properties.

The paper is organized as follows, firstly, we solve the DO in the presence of an external magnetic field in NC space using the confluent hypergeometric function in order to obtain the energy eigenvalues and its corresponding wave functions. Secondly, we examine the thermodynamics properties under the effect of NC geometry.

Dirac oscillator in a magnetic field in noncommutative space:

Before starting solving the system, we have to introduce a review about NC geometry.

The non-commutative space is defined by the fact that the equation is satisfied by their coordinating operators

$$[\hat{x}^{\mu}, \hat{y}^{\nu}] = i\theta^{\mu\nu} \tag{1}$$

Where $\theta^{\mu\nu}$ is an antisymmetrical tensor in the usual quantum mechanics and plays an analogous function to η .

We want to maintain the unity of the theory, we choose $\theta^{0\nu} = 0$, which means that time remains as a parameter and that non-commutativity only affects physical space.The product of any two functions in the sense of this deformation is equivalent to the star Moyal product identified by

$$(f \star g)(x) = exp\left[\frac{i}{2}\theta_{ab}\partial x_a \partial y_b\right] f(x)g(y)\Big|_{x=y} \tag{2}$$

Where *f* and *g* are two arbitrary and considered to be infinitely distinct functions.

In other words, in terms of commuting coordinate operators and their momentum operators, the non-commuting coordinate operator can be expressed in the form of (20-22)

$$x_i \longrightarrow x_i - \frac{1}{2\hbar}\theta_{ij}p_j \; and \; p_i \longrightarrow p_i, i = \overline{1,3} \tag{3}$$

With an antisymmetric tensor θ parameter, selected as

$$\theta_{ij} = \epsilon_{ijk}\theta_k \; and \; \theta_3 = \theta \tag{4}$$

As well as the other components being null.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

We can rewrite the transformation because of this fact (3), in the following condensed form.

$$\theta_{12} = -\theta_{21} = \theta_3 = \theta \ \ with\ \vec{r} \to \vec{r} + \frac{\vec{\theta} \times \vec{p}}{2\hbar} \tag{5}$$

Let us consider the stationary Dirac oscillator equation of particle of nonzero mass *m*

$$[c\vec{\alpha} \cdot (\vec{p} - i\beta m\omega\vec{r}) + \beta mc^2]\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \tag{6}$$

Where α and β are the usual Dirac matrices, given by

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{pmatrix}, \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix} \text{ and } \psi(\vec{r}) = \begin{pmatrix} \psi_a(\vec{r}) \\ \psi_b(\vec{r}) \end{pmatrix} \tag{7}$$

σ designates the Pauli matrices and *m* and *ω*, respectively, are the oscillator's mass and frequency.

On substitution of $\psi_a(\vec{r})$as given above into (6) we get the following equations for the two-component spinors $\psi_a(\vec{r})$and $\psi_b(\vec{r})$

$$\begin{aligned} c\vec{\sigma}.\vec{p}^{+}\psi_b(\vec{r}) &= (E - mc^2)\psi_a(\vec{r}) \\ c\vec{\sigma}.\vec{p}^{-}\psi_a(\vec{r}) &= (E + mc^2)\psi_b(\vec{r}) \end{aligned} \tag{8}$$

Here, we have used the summarized form for the momentum that could be such after using the NC geometry in (8)

$$\begin{aligned} \vec{p}^{+} &= \vec{p}' + im\omega\left(\vec{r} + \tfrac{\vec{\theta}\times\vec{p}}{2\hbar}\right), \ \vec{p}^{-} = \vec{p}' - im\omega\left(\vec{r} + \tfrac{\vec{\theta}\times\vec{p}}{2\hbar}\right), \\ \vec{p}' &= \vec{p} - \frac{e}{2c}\vec{B} \times \left(\vec{r} + \frac{\vec{\theta} \times \vec{p}}{2\hbar}\right) \end{aligned} \tag{9}$$

Where *B* represents the intensity of the magnetic field; *B*×*r* =*B (-y, x, 0).*

These two equations can be used to eliminate$\psi_b(\vec{r})$in favour of $\psi_a(\vec{r})$, so that one can have

$$c^2(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}^{+})(\vec{\sigma} \cdot \vec{p}^{-})\psi_a(\vec{r}) = (E^2 - m^2c^4)\psi_a(\vec{r}) \tag{10}$$

According to the following relations:

$$(\vec{\sigma}.A)(\vec{\sigma}.B) = A.B + i\vec{\sigma}.(A \times B) \tag{11}$$

The equation (10) can be written as

$$c^2[(\vec{p}^{+}.\vec{p}^{-}) + i\vec{\sigma}.(\vec{p}^{+} \times \vec{p}^{-})]\psi_a(\vec{r}) = (E^2 - m^2c^4)\psi_a(\vec{r}) \tag{12}$$

So that, after a straightforward calculation, we get

$$(p^2 + \eta r^2 - \beta L_z - \varepsilon)\psi_a(\vec{r}) = 0 \tag{13}$$

Where the parameters defines as:

$$\eta = \frac{1}{\alpha}\left(m^2\omega^2 + \frac{e^2B^2}{4c^2} + \frac{eB}{c}m\omega\sigma_z\right) \tag{14}$$

$$\beta = \frac{1}{\alpha}\left(\frac{eB}{c} + \frac{m^2\omega^2\theta}{\hbar} + \frac{e^2B^2\theta}{4c^2\hbar} + \left(2m\omega + m\omega\frac{eB\theta}{c\hbar}\right)\sigma_z\right) \tag{15}$$

$$\varepsilon = \frac{1}{\alpha}\left(\frac{E^2 - m^2c^4}{c^2} + \frac{eBm\omega}{c}\theta + 2m\omega\hbar + \left(\frac{eB\hbar}{c} + \frac{e^2B^2\theta}{4c^2} + m^2\omega^2\theta\right)\sigma_z\right) \tag{16}$$

$$\alpha = 1 + \frac{eB\theta}{2c\hbar} + \frac{e^2B^2\theta^2}{16c^2\hbar^2} + \frac{m^2\omega^2\theta^2}{4\hbar^2} + \left(m\omega\frac{\theta}{\hbar} + m\omega\frac{eB\theta^2}{4c\hbar^2}\right)\sigma_z \tag{17}$$

To solve the eq.(13), we use the following ansatz $\psi_a(r) = exp(il\phi)R_{n,l}(r)\chi_\tau$, where n is the radial quantum number, l and $\tau = \pm 1$ are, respectively, the eigenvalues of angular momentum and spin operators, and $\chi_{+1}^T = (1,0), \chi_{-1}^T = (0,1)$ are the spin functions.

Using the polar coordinates of the position and momentum operators, we obtain the following differential equation for the radial part of the wave function:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$\left[\left(\frac{d}{dr}\right)^2+\frac{1}{r}\frac{d}{dr}-\frac{l^2}{r^2}-\frac{\eta' r^2}{\hbar^2}+\varepsilon'\right]R_{n,l}(r)=0 \tag{18}$$

With the parameters η' and $\varepsilon'$the same as in eqs (14) and (16) respectively; nevertheless, they are in a function of τ and devided on $\hbar^2$

By using the following transformation; $\boldsymbol{R_{n,l}(r)=\frac{1}{\sqrt{r}}g(r)}$, we obtain

$$\left[\frac{d^2}{dr^2}+\frac{1}{4r^2}-\frac{l^2}{r^2}-\frac{\eta' r^2}{\hbar^2}+\varepsilon'\right]g(r)=0 \tag{19}$$

Here, we use the variables $\delta^4=\hbar^2/\eta^\tau$ and $r^2=a^2z$,also the transformation

$$g(z)=z^{\frac{1}{4}+\frac{l}{2}}\exp\left(-\frac{z}{2}\right)w(z) \tag{20}$$

Finally, we get the form of the confluent hypergeometric function such as:

$$\left[z\frac{d^2}{dz^2}+\frac{1}{2}\left(\left(\frac{3}{2}+l\right)-z\right)\frac{d}{dz}+n\right]w(z)=0 \tag{21}$$

Where

$$n=\frac{\varepsilon'\delta^2}{4}-\frac{l+1}{2} \tag{22}$$

The solution of this differential equation which is regular at the origin z=0 is given in terms of confluent hypergeometric functions as:

$$w(z)=C\ F_1\left(-n,\frac{3}{4}+\frac{l}{2},z\right) \tag{23}$$

with C is a normalization constant .

In terms of the variables r and ϕ, we can now write the general form of the wave function $\psi_a(r)$as follow:

$$\psi_a(r,\phi)=Cr^{-\frac{1}{2}}exp\left(-\frac{r^2}{a^2}\right)\left(-n,\frac{3}{4}+\frac{l}{2},\frac{r^2}{a^2}\right)\left(\frac{r^2}{a^2}\right)^{\frac{1}{4}+\frac{l}{2}}F\left(-n,\frac{3}{4}+\frac{l}{2},\frac{r^2}{a^2}\right)exp(il\phi) \tag{24}$$

Using the condition of the convergence of the solutions at infinity, and from the asymptotic behavior of the confluent series Fη of eq. (23), that for $r\to\infty$ we have $F_\eta \to 0$which leads to $\psi_a(r)$at infinity, we obtain the following general quantum condition

$$\frac{\varepsilon'\delta^2}{4}-\frac{l+1}{2}=-n,n=0,1,2,\ldots \tag{25}$$

and we get the discrete energy levels from the condition (25) as follows

$$E_{n,l}=\pm mc^2\left[1-\frac{2\omega\hbar}{mc^2}(1+l\tau)\left(1+\frac{m\omega\theta}{\hbar}\right)+\frac{2\hbar}{mc^2}\left\{(2n+l+1)\sqrt{(\tilde{\omega}^2+\omega^2+2\tilde{\omega}\omega\tau)\left(1+\frac{m\omega\theta}{\hbar}+\frac{m^2(\omega^2+\omega^2)\theta^2}{4\hbar^2}-\frac{m\omega\tau}{\hbar}\left(1+\frac{m\tilde{\omega}\theta}{2\hbar}\right)\theta\right)}-(l+\tau)\left(\tilde{\omega}+\frac{m(\tilde{\omega}^2+\omega^2)\theta}{2\hbar}\right)\right]\text{^}(1/2) \tag{26}$$

With $\tilde{\omega}=\frac{\omega_c}{2\sigma}$; whereω_c defined as the cyclotron frequency.

Therefore, we can see for the non-commutative effect that the energy spectrum of a Dirac oscillator is not degenerate. In addition, we can test the obtained energy spectrum in different ways; such as; if we put $\theta=0$, we obtain the ordinary energy spectrum.

Thermodynamic Properties

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

In this section, we study the thermodynamic properties of above Dirac oscillator. The energy eigenvalues of the Dirac oscillator in NC space are:

$$E_{n,l} = \pm mc^2\sqrt{(\mu n + \lambda)}, \quad n = 0,1,2,\ldots \tag{27}$$

Where μ and λ are parameters, we can extract them easily from eq (26).

Since all thermodynamic quantities can be obtained from the partition function Z, first, we calculate the partition function of the system defined under the temperature T as

$$Z(V,T) = \sum_{n=0}^{\infty} exp\,(-\beta(E_n - E_0)), \tag{28}$$

Where $\beta = 1/k_B T$, k_B is the Boltzmann constant and Eη is the ground state energy. For body systems with no internal interactions, the corresponding partition function of the DO should be Z^N. Here, for simplicity, we focus only on the case N=1.

Then, the thermodynamic properties of the physical system, such as free energy, mean energy, specific heat and entropy, can be calculated using the following expressions(19)

$$F = -\frac{1}{\beta} ln(Z), U = -\frac{\partial ln(Z)}{\partial \beta}, C = \frac{\partial U}{\partial T} = -k_B\beta^2\frac{\partial U}{\partial \beta}, S = -\frac{\partial F}{\partial T} = k_B\beta^2\frac{\partial F}{\partial \beta} \tag{29}$$

For negative energy states, the partition function Z of the finite temperature DO T has the form

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} exp\,(\beta mc^2\sqrt{\mu n + \lambda} - \sqrt{\lambda}) = exp\big(-\beta mc^2\sqrt{\lambda}\big)\sum_{n=0}^{\infty} exp\,(\beta mc^2\sqrt{\mu n + \lambda}) \tag{30}$$

We apply the integral test to analyze the convergence of the partition function above. From equation (30), it can be seen that the function $f(x) = exp\big(\beta mc^2\sqrt{\mu x + \lambda}\big)$ is an increasing positive function and the integral is

$$\int_0^{\infty} f(x)\,dx = \int_0^{\infty} exp\,(\beta mc^2\sqrt{\mu x + \lambda})dx \tag{31}$$

Is not convergent. This means that according to the criterion of the integral test, the numerical partition function Z does not converge, and for the positive energy state, the corresponding numerical partition function Z obviously converges.

Based on the above analysis, we can assume that only particles with positive energy can establish a thermodynamic ensemble.

Now let us continue with the main object that interests us. Substituting (27) in (28), we obtain the partition function of the DO in the NC plane as

$$Z = \sum_{n=0}^{\infty} exp\,(-\beta mc^2\sqrt{\mu n + \lambda} - \sqrt{\lambda}) = exp\big(\beta mc^2\sqrt{\lambda}\big)\sum_{n=0}^{\infty} exp\,(-\beta mc^2\sqrt{\mu n + \lambda}) \tag{32}$$

To calculate (32), we use Euler-Mclaurin formula

$$\int_{n=0}^{\infty} f(n) = \frac{1}{2}f(0) + \int_0^{\infty} f(x)\,dx - \sum_{p=1}^{\infty}\frac{1}{(2p)!}B_{2p}f^{(2p-1)}(0), \tag{33}$$

With B_{2p}being the Bernoulli numbers and

$$f(x) = \exp(-\beta mc^2\sqrt{\mu x + \lambda}) \tag{34}$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Therefore, we have

$$\int_0^{\infty} f(x)\,dx = \int_0^{\infty} exp\left(-\beta mc^2\sqrt{\mu x+\lambda}\right)dx = \frac{2}{\mu\beta^2 m^2 c^4}\left(\beta mc^2\sqrt{\lambda}+1\right)\exp(-\beta mc^2\sqrt{\lambda} \quad (35)$$

$$f^1(0) = -\frac{\mu\beta mc^2}{2\sqrt{\lambda}}\exp(-\beta mc^2\sqrt{\lambda}),$$

$$f^3(0) = -\frac{\mu^3\beta mc^2}{8}\left[3\lambda^{-\frac{5}{2}} + 3\beta mc^2\lambda^{-2} + \beta^2(mc^2)^2\lambda^{-\frac{3}{2}}\right]\exp(-\beta mc^2\sqrt{\lambda})$$

Up to Bη , with $B_1 = (1/6)$, $B_2 = -(1/(30))$, Combined with (35), we obtain the partition function at a finite temperature T of

$$Z = \frac{1}{2} + \frac{2\sqrt{\lambda}}{\mu}\kappa + \frac{2}{\mu}\kappa^2 + \left(\frac{\mu}{24\sqrt{\lambda}} - \frac{\mu^3}{1920\sqrt{\lambda^5}}\right)\frac{1}{\kappa} - \frac{\mu^3}{1920\lambda^2}\frac{1}{\kappa^2} - \frac{\mu^3}{5760\sqrt{\lambda^3}}\frac{1}{\kappa^3} \quad (36)$$

Where $\kappa = (1/(\beta mc^2))$, next, we briefly describe the numerical results of the evaluation of thermodynamic functions (that is, free energy, average energy, specific heat, and entropy) through the numerical distribution function Z (23).

In this section, all profiles of the thermodynamic quantities as a function of dimensionless temperature variable κ for different values of the NC parameter θ, that is, θ =0, 0.1, and 0.4, are plotted in Figures 1-8. In these figures, the Hartree atomic units ($\hbar = c = k_B = m = 1$) are employed and we set $B = \omega = 1$.

In our case, we are going to plot for both values of τ=±1.

For $\tau = -1$

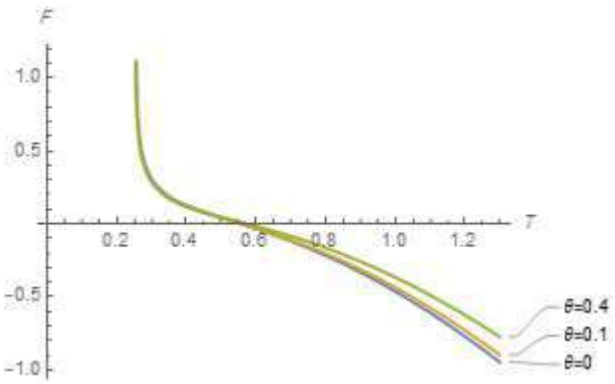


Fig1. The deformation's effect on free energy F

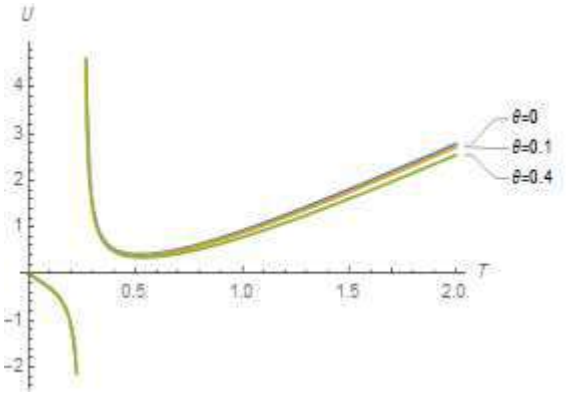


Fig2. The deformation's effect on mean energy U

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

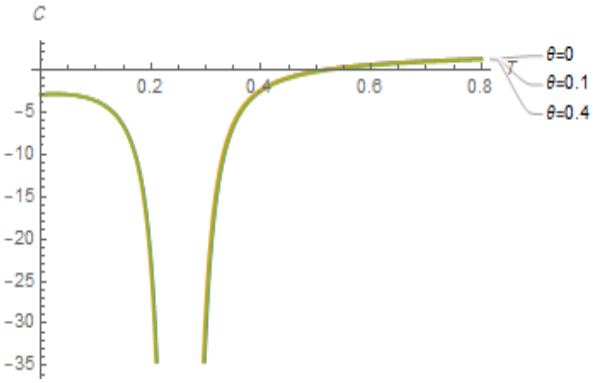


Fig3. The deformation's effect on capacity heat U

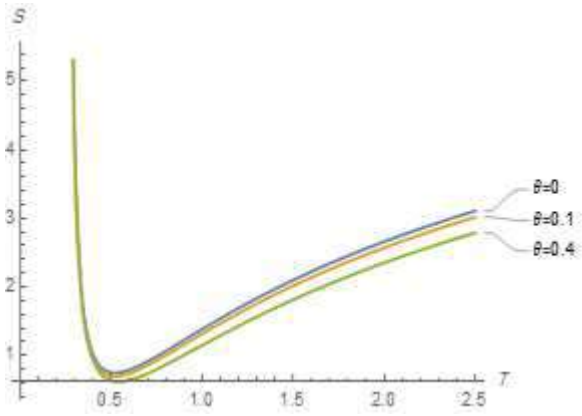


Fig4. The deformation's effect on entropy S

For $\tau=+1$

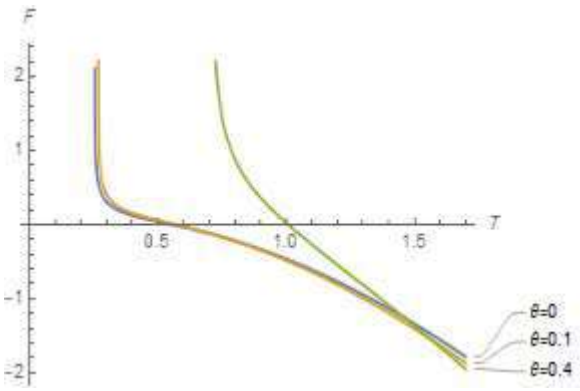


Fig5. The deformation's effect on free energy F

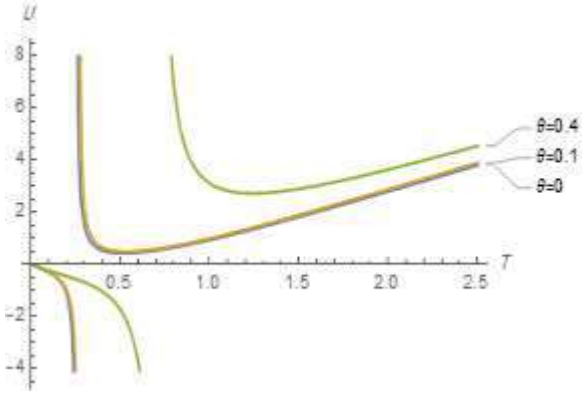


Fig6. The deformation's effect on mean energy U

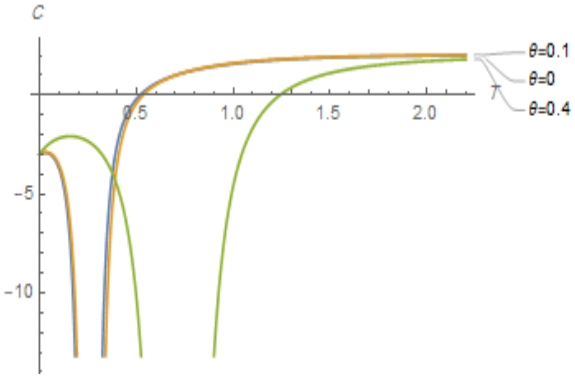


Fig7. The deformation's effect on capacity heat C

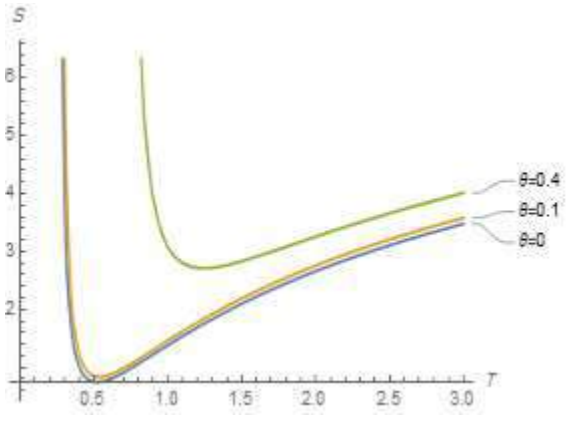


Fig8. The deformation's effect on entropy S

We observe as a first remark that the system has been affected by the studied geometry for both values of τ.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

For the free energy, Fig.1.5 shows that it grows rapidly in the deformed case (θ= 0) unlike the normal case where it continues its decrease to infinity; this after a small increase followed by a decrease common to both cases. For a fixed value of T , the free energy increases with the deformation parameter θ. Fig.2.6 shows that there is a discontinuity in the mean energy U at T_c where it decreases rapidly in the vicinity of T_c and then it grows slightly as in the ordinary case. In Fig.3.7, we see that the specific heat C decreases until the discontinuity point T_c, then it increases. On the other hand, it is constant for θ = 0 (namely, C = $2k_B$). For the entropy function S, we see in Fig.4.8 that it grows to a maximum value then decreases to infinity and this contrasts with the ordinary case where it has a continuous growth with T.

Conclusion :

In this work, we have studied the exact solutions of the 2D oscillator with an external uniform magnetic field for Dirac equation in the framework of the noncommutative geometry. Where we have obtained the enery eigenvalues and the its corresponding wave function by using the direct method, hence, we have noticed that the obtained results have been influenced by the noncommutative space.

Finally, we have examined the thermodynamics properties under the effect of NC geometry,after analysing the partition function Z mathematically.The graphical representations of our results showed that the effects of NC on the statistical properties are important only in the high-temperature regime. This difference is more pronounced for the free energy which increases in the deformed case while it decreases in the ordinary case and for the entropy which decreases when the deformation is present whereas it increases when there is no more deformation.

References:

Itô, D., Mori, K., & Carriere, E. (1967). *An example of dynamical systems with linear trajectory. Il Nuovo Cimento A* (1965-1970), 51(4), 1119-1121.

Moshinsky, M., & Szczepaniak, A. (1989). *The dirac oscillator. Journal of Physics A: Mathematical and General, 22*(17), L817.

Martínez□y□Romero, R. P., & Salas□Brito, A. L. (1992). *Conformal invariance in a Dirac oscillator. Journal of mathematical physics, 33*(5), 1831-1836.

Moreno, M., & Zentella, A. (1989). *Covariance, CPT and the Foldy-Wouthuysen transformation for the Dirac oscillator. Journal of Physics A: Mathematical and General,* 22(17), L821.

Bentez, J., y Romero, R. M., Núez-Yépez, H. N., & Salas-Brito, A. L. (1990). *Solution and hidden supersymmetry of a Dirac oscillator. Physical review letters,* 64(14), 1643.

Castanos, O., Frank, A., López, R., & Urrutia, L. F. (1991). *Soluble extensions of the Dirac oscillator with exact and broken supersymmetry. Physical Review D*, 43(2), 544.

Quesne, C., & Tkachuk, V. M. (2005). *Dirac oscillator with nonzero minimal uncertainty in position. Journal of Physics A: Mathematical and General,* 38(8), 1747.

E. Sadurne, (2011), *AIP. Conf. Proc*. 1334, 249 .

Alavi, S. A. (2007*). LAMB SHIFT AND STARK EFFECT IN SIMULTANEOUS SPACE–SPACE AND MOMENTUM–MOMENTUM NONCOMMUTATIVE QUANTUM MECHANICS AND θ-DEFORMED su (2) ALGEBRA. Modern Physics Letters A,* 22(05), 377-383.

Jian-Hua, W. A. N. G., Kang, L. I., & Sayipjamal, D. (2008). *Klein-Gordon oscillators in noncommutative phase space. Chinese physics C,* 32(10), 803.

Dayi, Ö. F., & Jellal, A. (2010). *A noncommutative space approach to confined Dirac fermions in graphene. Journal of Mathematical physics*, 51(6), 063522.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Chaichian, M., Sheikh-Jabbari, M. M., & Tureanu, A. (2001*). Hydrogen atom spectrum and the Lamb shift in noncommutative QED. Physical Review Letters*, 86(13), 2716.

Mirza, B., & Mohadesi, M. (2004). *The Klein-Gordon and the Dirac oscillators in a noncommutative space. Communications in Theoretical Physics,* 42(5), 664.

Cai, S., Jing, T., Guo, G., & Zhang, R. (2010). *Dirac oscillator in noncommutative phase space. International Journal of Theoretical Physics,* 49(8), 1699-1705.

Mandal, B. P., & Verma, S. (2010). *Dirac oscillator in an external magnetic field. Physics Letters A*, 374(8), 1021-1023.

Mandal, B. P., & Rai, S. K. (2012). *Noncommutative Dirac oscillator in an external magnetic field. Physics Letters A,* 376(36), 2467-2470.

Boumali, A., & Hassanabadi, H. (2013). *The thermal properties of a two-dimensional Dirac oscillator under an external magnetic field. The European Physical Journal Plus*, 128(10), 1-13.

Pacheco, M. H., Landim, R. R., & Almeida, C. A. S. (2003). *One-dimensional Dirac oscillator in a thermal bath. Physics Letters A*, 311(2-3), 93-96.

Jing, S., Zuo, F., & Heng, T. (2004). *Deformation quantization of noncommutative quantum mechanics. Journal of High Energy Physics,* 2004(10), 049.

Gamboa, J., Mendez, F., Loewe, M., & Rojas, J. C. (2002). *Noncommutative quantum mechanics: The two-dimensional central field. International Journal of Modern Physics A*, 17(19), 2555-2565.

Gamboa, J., Mendez, F., Loewe, M., & Rojas, J. C. (2001). *The Landau problem and noncommutative quantum mechanics. Modern Physics Letters A,* 16(32), 2075-2078.

Wang, Z., Long, Z. W., Long, C. Y., & Zhang, W. (2015). *On the thermodynamic properties of the spinless duffin-kemmer-petiau oscillator in noncommutative plane. Advances in High Energy Physics*, 2015.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

ETUDE COMPARATIVE DE LA QUALITE DES EAUX DE PUITS SI ABDELGHANI (TIARET) ET L'EAU DE PUITS DE WILAYA DE GHARDAÏA.

Yasmina KHANE
Enseignante chercheur, Maitre de conférences (B), Université de Ghardaia, BP 455, Ghardaïa, Algerie, Laboratoire de chimie appliqué, ACTR Univ Ain Temouchent/ DGRCT, Bp 284, 46000 Ain Temouchent, e-mail: yasminekhane@yahoo.fr

Chahinez HADJ
Etudiante Master 2, Université de Ghardaia, BP 455, Ghardaïa, Algerie

Sofiane KHANE
Etudiant Master 2, Université de Djillali liabes, Faculté des sciences exacte, BP 89 Sidi Bel-Abbès 22000, Algérie

Abstract:
L'eau est une ressource naturelle précieuse et essentielle pour de multiples usages. Son utilisation des fins alimentaires ou d'hygiène nécessite une excellente qualité physico-chimique et microbiologique. L'accès à l'eau potable dans les zones rurales et semi-rurales constitue une préoccupation majeure pour les populations à cause de la qualité de la ressource. A cet effet, La présente étude a été réalisée pour déterminer la qualité physicochimique et bactériologique des eaux de deux puits ordinaire utilisés, comme eau de boisson et pour les activités domestiques par la population avoisinante. Il s'agit d'un échantillonnage de l'eau des puits à partir différentes région, l'un a partir le puits de Si abdelghani (région de souger, wilaya de Tiaret) et l'autre a partir le puits de Djedra Omar (région de Daia, wilaya de Ghardaïa) en plus des prises des données géographiques et climatologiques de chaque région d'étude et en faire un comparaison entre les deux échantillons. Ces tests sont confirmés par les tests bactériologiques à travers l'identification et le dénombrement des coliformes fécaux et totaux, des streptocoques fécaux et des clostridium perfringens
Les analyses ont été effectuées sur ces échantillons au sein de laboratoire de l'ADE de Ghardaïa en mesurant les paramètres physicochimiques suivants : la température, le pH, la conductivité électrique (CE), le calcium (Ca_2^+), le magnésium (Mg_2^+), les chlorures (Cl^-), les nitrate (NO_3^-), les nitrites (NO_2^-), la dureté totale (TH) et le titre alcalimétrique complet. Ces paramètres vont servir pour la détermination du faciès chimique de l'eau et sa qualité chimique en générale. Ceci comparé avec les normes d'OMS et les normes Algériennes de potabilité des eaux pour assurer la santé et le bien être du consommateur. Les résultats des analyses effectuées ont fait ressortir que les eaux de deux puits c'est une eau de bonne qualité, comme indiquent que la composition minérale des eaux dépend généralement des terrains traversés, principalement des différentes couches géologiques ainsi que la charge physico-chimique et biologique des eaux d'infiltrations en plus le changement climatique.

Mots clés: Eaux de puits, Physico-chimie, Bactériologie, Qualité, Si abdelgani, Tiaret, daia, Ghardaïa.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Introduction:

L'eau est un élément essentiel pour la vie et le développement. Le corps humain d'un adulte se compose de 60% d'eau et une consommation minimale de 1,5 litre d'eau par jour lui est nécessaire (Ministère de la santé et de la solidarité, 2005).

La qualité de l'eau d'alimentation est régulièrement mise en question ces dernières années (Cruyper et Denneg, 1993)

Considérée comme un symbole de pureté, l'eau est progressivement devenue le produit alimentaire le plus surveillé, et soumise aux normes de qualité les plus sévères ((Defranceschi, 1996).

L'eau joue un rôle important pour la vie, la santé, l'accès à l'hygiène et au confort. Cependant elle constitue un vecteur important dans la transmission de nombreuses maladies, ces quelques maladies tuent des milliers de personnes chaque année à travers le monde (Ouahdi, 1995) . En raison de son caractère vital, l'eau doit être mise à la disposition des populations sous forme potable et donc de bonne qualité sanitaire.

La qualité de l'eau correspond à un ensemble de critères physico chimiques qui détermine son degré de pureté et par conséquence sa vocation aux divers usages alimentaires, domestiques, agricoles, ou industriels ((Ramade, 1998) cette étude s'intéressera spécifiquement à l'eau potable (E.P).

A l'heure actuelle, la disponibilité en eau de bonne qualité est indispensable pour le bien être de l'homme. Or actuellement il est difficile de trouver de l'eau en adéquation avec les exigences qualitatives définies pour l'eau potable destinée à la consommation et au développement économique. Une exigence essentielle pour sa pureté et solubilité, ainsi que l'absence de matières toxiques, de microorganismes et autres paramètres indésirables (Manuel sur l'environnement, 1996) La qualité de l'eau potable s'apprécie selon différents paramètres regroupés comme suit:

- La qualité physique et gustative : Claire, incolore, inodore,
- La qualité microbiologique : Aussi pauvre que possible en germes microbiens,
- La qualité chimique : elle ne doit pas contenir de substances chimiques reconnues dangereuses et pouvant provoquer des maladies,
- Ne pas contenir des substances la rendant inutilisable pour la cuisine, Les substances «indésirables » leur présence est tolérée tant qu'il reste inférieur à une certaine limite.
- Indemne de substances reconnues pour leurs propriétés agressives vis-à-vis des canalisations (métaux, ciments) (U. européenne, 1980).

Cependant, les eaux souterraines représentent une importante source d'eau destinée à la consommation humaine et autre.

Notre travail consiste à étudier la qualité des eaux de deux puits utilisés par les citoyens tout en faisons des analyses physico-chimiques afin de déterminer la potabilité des eaux et ses qualités nutritionnelles, et des analyses microbiologiques pour assurer l'absence de contamination et de germes à risque potentiel.

Nous avons choisi deux puits, «puit de Si Abdelghani» qui se trouve dans la région de Tiaret et «Puits Djedra Omar, Laadira.» qui se trouve à commune Daïa dans la région de Ghardaïa pour faire une comparaison entre les deux eaux, pour étudier l'effet de la localisation

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

géographique, le substrat géologique, le changement climatique sur la qualité de l'eau de puits.

Materials and methods:

L'étude expérimentale de ce projet consiste à effectuer des analyses physicochimiques et microbiologiques de l'eau de la consommation obtenue de différents puits (puits de SSi abdelghani dans la région de Tiaret et Puits Djedra Omar. Laadira. Commune Daïa dans la région de Ghardaïa). Pour faire une comparaison entre les eaux des puits situe dans les régions semi-arides et les régions sahariennes.

Présentation des zones d'étude:

a/ Puits de si abdelghani dans la région de Tiaret:

Si Abdelghani est une commune de la Daïra de Sougueur, wilaya de Tiaret. Latitude: 35.2281, Longitude: 1.63861 35° 13′ 41″ Nord, 1° 38′ 19″ Est

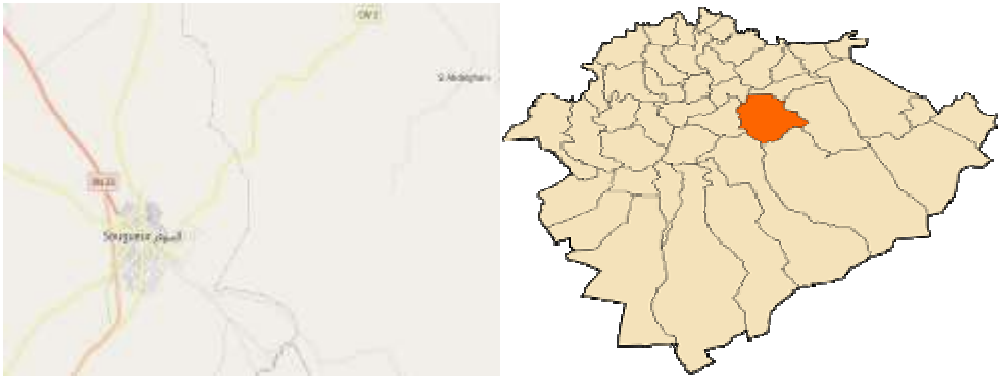


Fig 1. Situation géographique de la de la région de Si abdelghani (Google Earth)

Cette région possède un climat méditerranéen chaud avec été sec (Csa) selon la classification de Köppen-Geiger. Sur l'année, Juillet est de ce fait le mois le plus chaud de l'année. Janvier est le mois le plus froid de l'année. La température moyenne est de 14.9°C et les précipitations sont en moyenne de 362.1 mm.

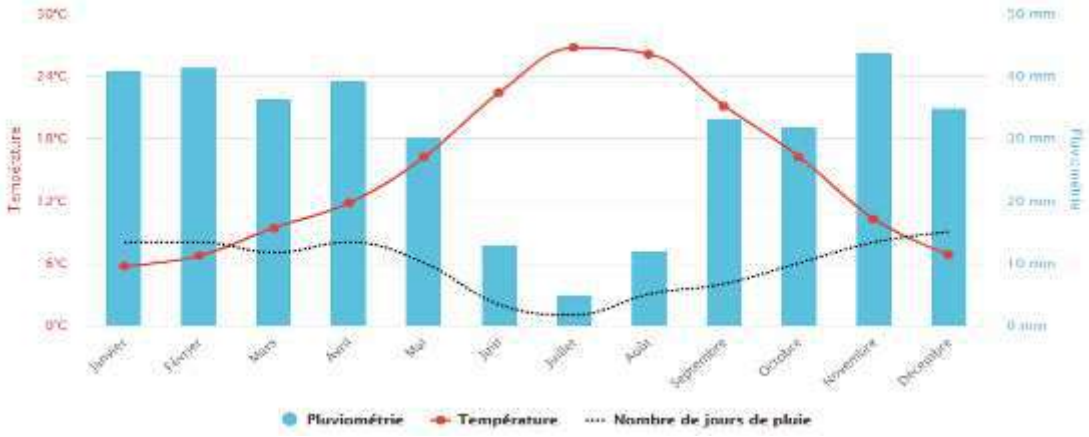


Fig 2. Diagramme climatique de a région de Si abdelghani.

b/ Puits Djedra Omar. Laadira. Commune Daïa (Ghardaïa) :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

La Wilaya de Ghardaïa se situe dans la partie centrale du Sahara septentrional aux portes du désert (le Sahara Nord-central algérien). Les coordonnées (GPS) : X : 32° 29° 39°. Y : 03° 41° 23°. Z : 548 m. Elle comporte 13 communes parmi lesquelles la commune de Daïa. Ben Dahoua (également orthographié Daïa Ben Dahoua ou Daya Ben Dahoua) est située à 10 km au nord-ouest de Ghardaïa.

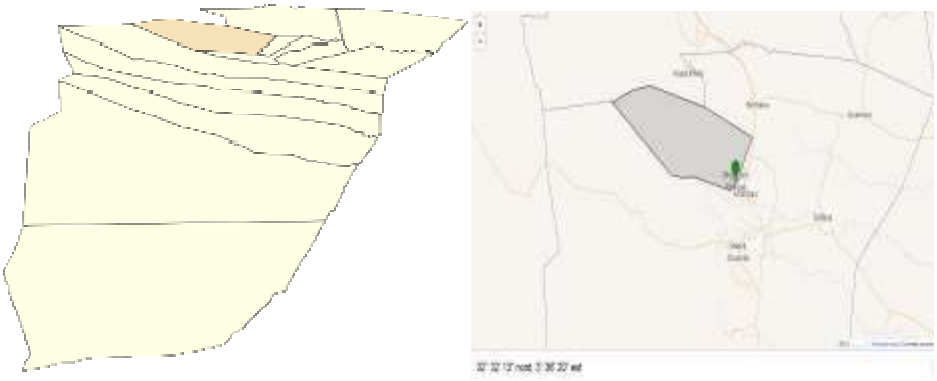
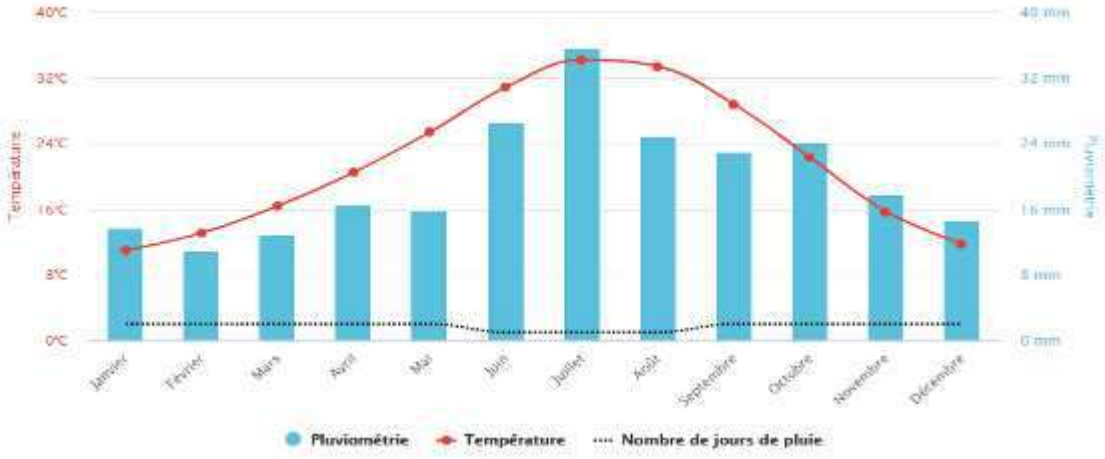


Fig 3. Diagramme climatique de a région de Si abdelghani.

Les données climatologiques fournies par la station métrologique de Ghardaïa, montrent que la région de Daïa se caractérise par un climat saharien aride de type sec et se caractérise par deux saisons : Une saison chaude et sèche allant du mois d'avril au mois de septembre, et une autre saison tempérée allant de d'octobre à mars, donc les hivers sont courts et rigoureux et les étés sont longs et chauds. Elle est caractérisée par des températures élevées comme celles des autres régions du sud. La température moyenne annuelle est de l'ordre de 22,6 °C. Le mois le plus chaud de l'année est Juillet avec une température 41,8 °C, et Janvier est le plus froid avec une température de 6,1 °C.

Les précipitations annuelles sont très faibles et irrégulière allant de 84 à 200 mm/an avec des précipitations moyennes de 11 mm font du mois de février le mois le plus sec et les précipitations sont les plus importantes de l'année avec une moyenne de 35.6 mm en juillet. Ces caractéristiques climatiques se répercutent directement sur l'hydrographie saharienne entraînant la rareté des eaux superficielles et l'importance des eaux souterraines. L'humidité relative de l'air à Ghardaïa est très faible avec une moyenne annuelle de 36,86%. Elle atteint son maximum au mois de novembre (56,6%) et son minimum au mois de juillet (19,7%).

La moyenne de l'évaporation est assez importante cela est dû aux températures de la région très élevées. Donc cette région est connue par leur climat aride caractérisé par la rareté des écoulements sur le sol dû aux faibles précipitations et à la forte évaporation.



Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Fig 3. Diagramme climatique de a région de Ghardaïa (ONM 2019)

Les échantillons des eaux de puits ont été prélevés à partir de deux sources différentes, dans la région de Si abdelghani (Tiaret) et commune de Daïa (Ghardaïa). Ces prélèvements ont été effectués à la fin de mois Février 2020.
L'analyse doit être effectuée le plus vite possible en transportant les échantillons dans des glacières réfrigérée, dont la température est comprise entre 4 et 6°C.
Les analyses ont été réalisées au sein du laboratoire de l'ADE de Ghardaïa et nous avons suivi les modes opératoires adoptés par RODIER et al (2009). Les résultats obtenus comparée aux normes nationales et internationales semblent déterminer les paramètres de potabilité de nos échantillons.

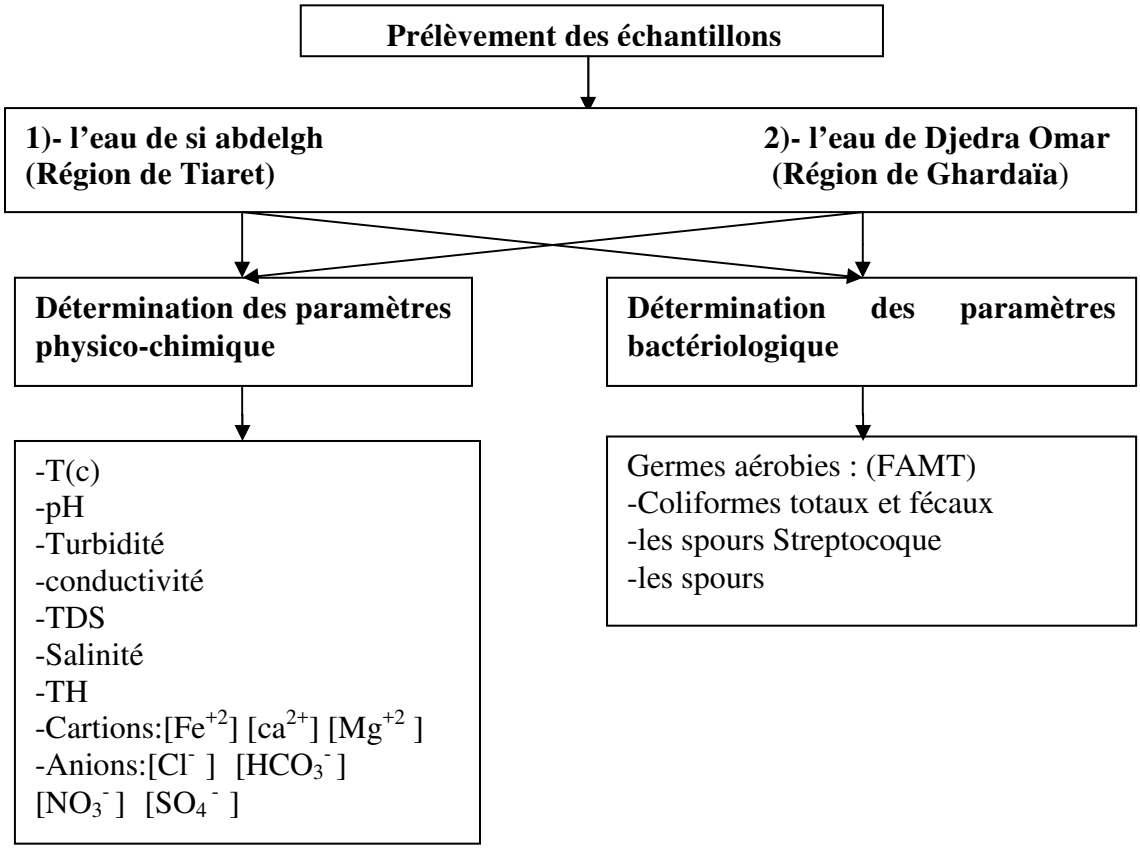


Fig1. Diagramme montrant le protocole expérimental.

Results and discussions:

À pour le but d'évaluer et contrôler la qualité des eaux. Pour cela, on a effectué des analyses physico-chimiques et bactériologiques sur les différents échantillons prélevés au niveau de laboratoire d'ADE de la wilaya de Ghardaïa

L'interprétation des résultats de chaque paramètre est effectué selon :

- les normes algériennes relatives à la qualité de l'eau de consommation humaine (décret exécutif n° 11-125 JO N°18 du 23 mars 2011).
- les valeurs guides de l'OMS, (2006).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Les résultats des analyses physico-chimiques effectuées sont présentés dans le tableau suivant :

		Les Paramètres	Unité	Résultat		Les normes d' Eau brute Souterraine	
				P1	P2	N.A	OMS
Paramètres Physiques		Concentration en ions hydrogène	Unité pH	7.4	7.73	≥ 6,5 et ≤ 9.5	6,5-95
		Conductivité à 25°C	µS/cm	1546	849	2800	pas de norme
		Température	°C	19.6	20.6	25	Acceptable
		Turbidité	NTU	0.475	0.260	5	< 5
		Taux des solides dissous (TDS)	mg/l	798	430	--	
		La Salinité	‰ (psu)	0.6	0.8		
Paramètres Chimiques	Paramètres de pollution	Nitrites (NO_2^-)	mg/l	0.105	0.007	0,2	0,1ou≤0,02
		Nitrates (NO_3^-)	mg/l	19.766	29.556	50	50
		Phosphore (P)	mg/l	0.00	0.000	5	
	Minéralisation Globale	Calcium (Ca^{++})	mg/l en $CaC0_3$	137.88	84.97	200	100
		Magnésium (Mg^{++})	mg/l en $CaC0_3$	76.78	48.6	--	50
		Dureté totale (TH)	mg/l en $CaCO_3$	660	412	200	200
		Chlorures (Cl^-)	mg/l	205.627	69.487	500	250
		Sulfates (SO_4^{2-})	mg/l	165.85	218.121	400	500
		Titre Alcalimétrique Complet (TAC)	mg/l en $CaCO_3$	312..32	158.6	500	
		Résidu sec RS	mg/l	1884	--	1500	1500
	paramètres Indésirables	Fer	mg/l	0.004	0.010	0.3	Pas de valeur guide

N. A: Norme Algérienne relative au décret exécutif N° 11-219., OMS : L'Organisation mondiale de la Santé
P1 : Puits de si abdelghani (Tiaret), P2 : Puits Djedra Omar. Laadira. Daia (Commune : Daia, Ghardaïa)

Table 1. Variations des paramètres physiques en fonction des sources d'eaux.

Comparaison entre les deux échantillons a base du moyen des analyses Physico-chimique :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Les analyses permettent aussi de déterminer la concentration de certaines substances qui peuvent rendre ces eaux suspectes ou impropres à la consommation.
En ce qui concerne l'eau étudiée, les analyses physico-chimiques ont permis de révéler les résultats suivants :

Paramètres organoleptiques:

- Odeur : Les eaux étudiées ne présentent aucune odeur caractéristique, ce qui indique probablement l'absence de produits chimiques, de matières organiques en décomposition et de protozoaires.
- Couleur : Une eau destinée à la consommation humaine doit être toujours incolore et limpide.

Les eaux étudiées respectent cette condition, ceci indique probablement l'absence des ions métallique fer ferreux (Fe^{2+}) et fer ferrique (Fe^{3+}) ; qui sont les facteurs principaux du changement de la couleur d'eau.

Paramètres physico- chimiques:

- Le potentiel d'hydrogène (pH) :

C'est l'un des paramètres parmi les plus importants pour la qualité de l'eau. Il caractérise un grand nombre d'équilibre physicochimique et dépend de facteurs multiples, dont l'origine de l'eau. Le pH des eaux naturelles est lié à la nature des terrains traversés (Rodier et al. 2005)
Le pH obtenu pour notre eaux étudiées sont de 7,4 à 7,73 ceci montrent que les eaux analysées sont pratiquement neutres à légèrement basiques avec un caractère plus ou moins alcalin et respectent les normes algériennes et l'optimum fixé par l'OMS pour la potabilité de l'eau (6.5 – 9.5). La plupart des eaux présentent aussi un caractère alcalin bicarbonaté du fait que le pH est souvent inférieur à 8,3 (Rodier et al 2009)

- La température :

La température joue un rôle important dans l'augmentation de l'activité chimique, bactérienne et de l'évaporation des eaux, Elle permet de corriger les autres paramètres chimiques, comme le pH, la conductivité avec une norme de [12°C à < 22 °C]. D'une façon générale, la température des eaux est influencée essentiellement par les variations climatiques, la température extérieure (l'air), des saisons, par l'origine dont elles proviennent (superficielles ou profondes) (la nature géologique) (Rodier et al 2009) et de la profondeur du niveau d'eau par rapport à la surface du sol (Dib, 2009).
Les directives du conseil des communautés européennes et la réglementation algérienne, fixent à 25°C la température à ne pas dépasser pour l'eau destinée à la consommation humaine. Au mois de Février les températures mesurées pour l'eau des puits est égale à 19°C. Ce qui nous permet de dire que notre eau est dans les normes pour ce paramètre. Il est reconnu que les variations de la température s'estompent au-delà de 3 mètre de profondeur et que la température des eaux souterraines est invariable au cours de l'année (Petit et Erpicum, 1987)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

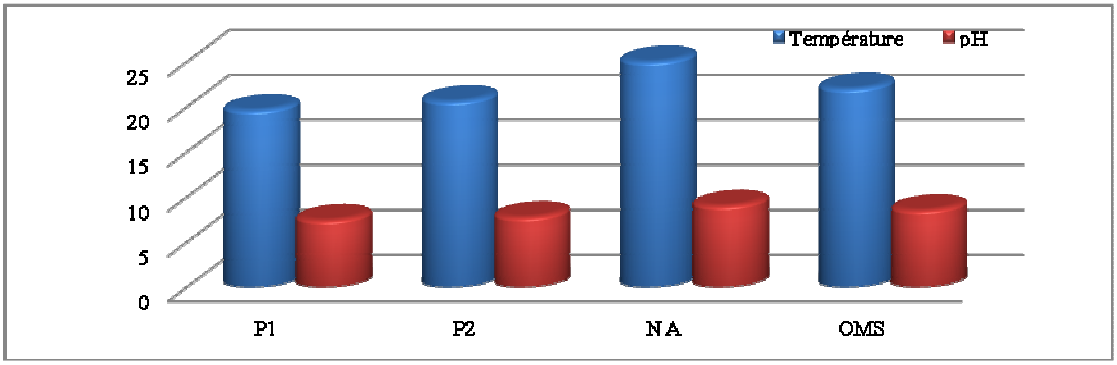


Fig4. La température et le potentiel d'hydrogène

- Turbidité :

La mesure de la turbidité permet de donner les informations visuelles sur l'eau. La turbidité traduit la présence des particules en suspension dans l'eau (débris organiques, argiles, organismes microscopiques...etc.). ou d'autres matières microscopiques qui forment un obstacle au passage de la lumière dans l'eau (Hade, 2007)

Les eaux étudiées sont des eaux claires ; ceci est dû à l'infiltration de l'eau dans le sol. Elles ont une turbidité de 0.475 et 0.260 NTU ce qui est conforme à la norme algérienne qui recommande comme valeur limite 5 NTU au maximum. Donc les deux puits sont bien protégés.

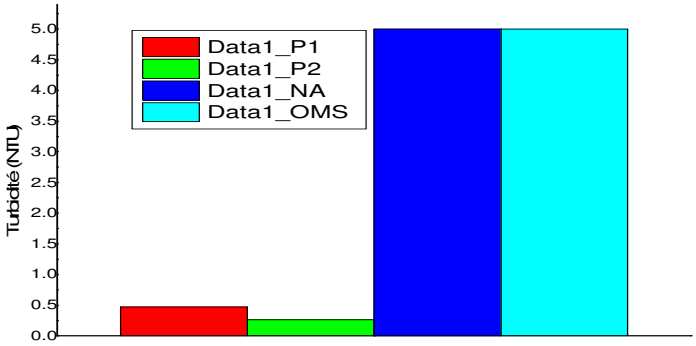


Fig5. La turbidité des eaux

- La conductivité :

signalent que la variation de conductivité des eaux naturelles est induite par la présence dans le milieu d'ions qui sont mobiles dans un champ électrique (Rodier et al. 2005). Cette mobilité dépend de la nature des ions dissous et de leur concentration, tels que les ions de calcium (Ca_2^+), de sodium (Na^+), de chlorures (Cl^-), des bicarbonates (HCO_3^-)…etc. Généralement, la conductivité électrique augmente avec la concentration des ions en solution et la température (Dib, 2009)

On générale les eaux étudiées sont de bonne qualité de point de vue conductivité, elles présentent des valeurs de 1546 µs/cm pour eau de puits de si abdelghani et 849µs/cm pour l'eau de Ghardaïa qui restent conformes à la norme algérienne indiquant une valeur limitée de 2880 µs/cm à 20°C. Donc la valeur mesurée de la conductivité pour l'eau de région de Tiaret indiquent une minéralisation élevée par apport de la région de Ghardaïa, car elles sont toutes globalement supérieures à 1000 µS/cm. Le contexte géomorphologique, la profondeur des niveaux captés et la nature géologique des formations du sol sont autant de facteurs qui influencent les variations de la conductivité (Boubakar Hassane, 2010)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

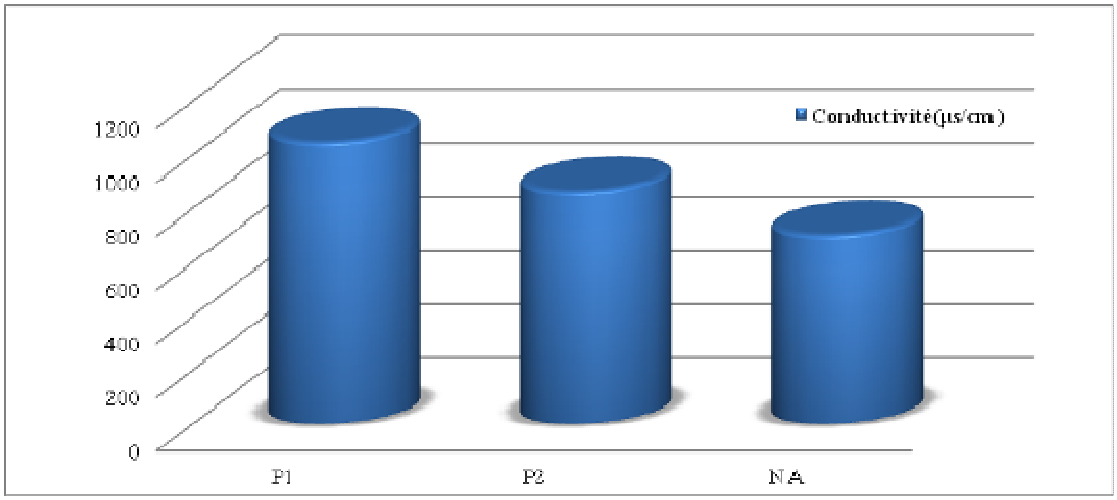


Fig6. La Conductivité électrique des eaux

- Salinité :

Les valeurs de la salinité des 2 puits est 0,6 psu et 0,8 psu. Ce qui est confirme les valeurs de la conductivité trouvés précédemment. (Rodier, 2009)

- Le chlorure (Cl-

La présence de chlorures dans les eaux est due le plus souvent à la nature des terrains traversés qui résulte de la dissolution des sels naturels, par la dissolution de la sylvite (KCl) et de l'halite (NaCl) (Saoud, 2014). On les retrouve dans presque toutes les eaux naturelles (Degbey, 2011)

Dans les eaux analysées, les teneurs en Cl^- dans l'eau de puits de la région de Ghardaïa ne dépassaient pas 69.487 mg/l. Elle reste conforme aux normes de notre pays qui fixe une concentration maximale admissible de 500 mg/1 et les normes OMS 250 mg/1. Des teneurs importantes en Cl^- (205.627 mg/l) qui dépassent largement la norme ont été enregistrées pour l'eau de puits de Si abdelghani dans la région de Tiaret. Les teneurs dans les eaux naturelles sont susceptibles de subir des variations suite au lessivage superficiel en cas de fortes pluies ce qui explique l'augmentation des teneurs de chlorures en saison humide dans la région de Tiaret.

Généralement, les chlorures présents dans l'eau destinée à la consommation humaine n'ont pas de conséquences toxiques pour l'homme, mis à d'autre part ont mentionné que les ions chlorures, à une concentration supérieure à 250 $mg.L^{-1}$, altère la saveur et le goût de l'eau, ce qui peut entrainer une dégradation de la qualité de l'eau. (Andrews et al. 2009)

Cependant, les eaux chlorurées peuvent être préjudiciables aux personnes atteintes de maladies rénales ou cardio-vasculaires, en particulier si ces eaux sont sodiques.

- Les sulfates (SO_4^{--})

La teneur en sulfate des eaux est très variable dépend essentiellement à l'interaction de l'eau avec des dépote des substances dans l'aquifère de la nappe phréatique, du fait de la solubilité du gypse. A côté de cela le sulfate peut être aussi formé comme produit final d'un processus d'oxydation microbienne en liaison avec la dénitrification des nitrates dans l'aquifère de nappe phréatique (Barry, 1986). Selon l'OMS fixe une norme de 500 mg/l, les principaux effets physiologiques provoqués par l'ingestion de grandes quantités de sulfates sont la purgation et l'irritation gastro-intestinale chez les adultes (Peck, 1970).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

La valeur des sulfates trouvée pour les échantillons est 165.85 et 218.121 mg/l, elle est inférieure à la concentration maximale admissible décrétée par les normes algériennes 400 mg/L.

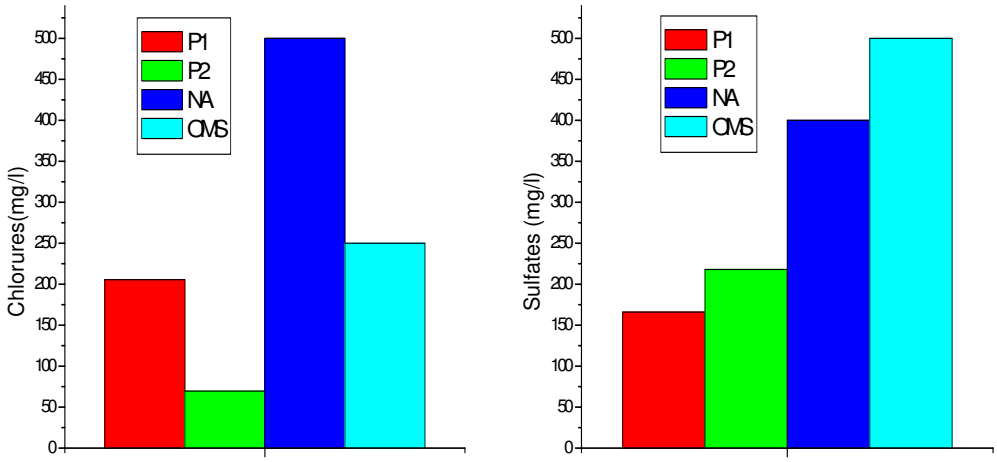


Fig7. La teneur en Chlorure et Sulfates dans les eaux

- L'Orthophosphate (PO_4^{3-})

Des teneurs supérieures à 0.5 mg/l doivent constituer un indice de pollution. Ce n'est pas le cas pour nos eaux étudiées, nos résultats montrent une absence totale de la concentration d'Orthophosphore dans l'eau des échantillons étudiée. Elle est inférieure aux normes prescrites par la réglementation algérienne qui fixent une valeur maximale admissible de 0.5 mg/l.

- Les nitrites (NO_2^-)

Les nitrites sont les indicateurs de la pollution. Elles proviennent soit d'une oxydation incomplète de l'ammonium soit d'une réduction des nitrates. Une teneur d'azote nitreux supérieure à 0,10 $mg.L^{-1}$ peut faire soupçonner un apport d'eaux riches en matières organiques en voie de décomposition. Cette teneur ne devrait pas être dépassée dans le cas d'une eau d'origine profonde.(Rodier et al., 2005)

L'OMS retient la valeur de 0.1 mg/l comme norme de qualité pour l'eau de consommation et les normes algériennes indiquent une valeur maximale de 0.2 mg/l. Il n'y a pas de différence significative entre les valeurs de nitrites des différentes sources d'eaux étudiées ce qui répond aux normes.

- Les nitrates (NO_3^-)

La concentration en nitrate dans les eaux souterraines est normalement basse, mais peut atteindre des niveaux élevés en raison de l'écoulement agricole à (l'épandage excessif d'engrais), l'écoulement de décharge d'ordures, ou de contamination avec les déchets d'animaux ou d'humains (lixiviation des eaux usées).(OMS, 2004)

Pour les eaux étudiées, les valeurs des nitrates obtenus sont inferieure à la norme prescrite, elle est comprise entre 19.7666 et 29.5569 mg/l. Donc, elle est de qualité médiocre par rapport à La réglementation algérienne et l'OMS qui recommande pour les eaux naturelles une valeur limite de 50 mg/L.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

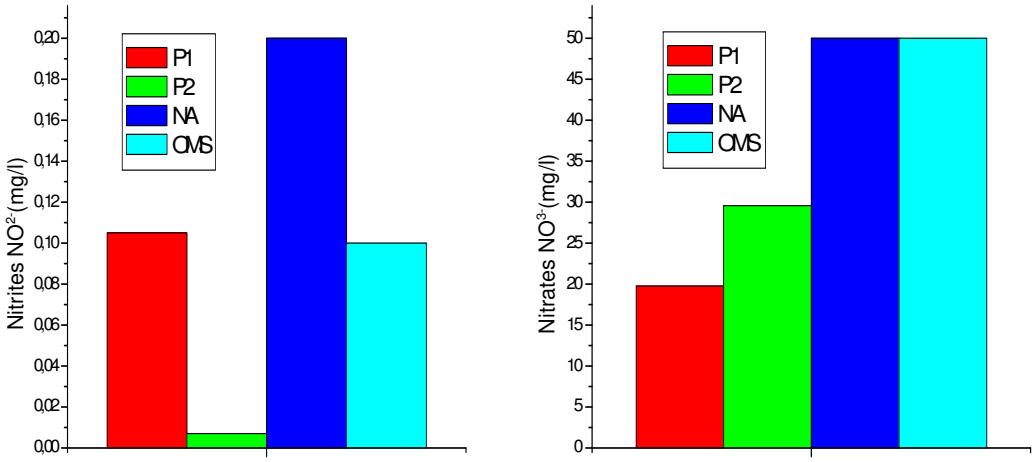


Fig8. La teneur en nitrites et nitrates dans les eaux étudie

- L'ion calcium (Ca^{2+})

Le Ca2+ est présent dans l'eau potable d'une part peut avoir des effets bénéfiques comme le blocage de l'absorption des métaux lourds, il accroit la masse osseuse et prévient certain type de cancer « cancer du côlon chez les humaines » et même faire disparaitre les premiers signes de cancer colorectale (Garland, 1985),En sur dosage, le Ca_2^+ peut être nocifs pour la santé à des concentrations très élève car il réduit l'absorption d'autres éléments minéraux essentiels comme le fer.(Lipkin & Newmark, 1995)
Le calcium est généralement l'élément dominant des eaux potables. Les normes algériennes préconisent une concentration de 200 mg/1 comme concentration maximale.
Globalement, les eaux étudiées sont modérément calciques, et les valeurs de calcium trouvées sont comprises entre 137.8752 et 84.969 mg/l ce qui est conforme aux normes algériennes. Mais la teneur en calcium dans l'eau de puits de Si abdelghani est très élevé par apport de l'eau de région de Ghardaïa et il est dépassé les normes d'OMS. Ces fortes concentrations du calcium témoignent des passages de calcaire qui libère les ions sous l'action de la circulation des eaux souterraines (Boualla et Saad, 2011)

- L'ion magnésium (Mg^{2+})

Le Mg^{2+} est un élément indispensable au métabolisme du corps humaine, car le Mg^{2+} est indispensable à la régulation de la perméabilité cellulaire, une concentration de cet élément perturbe gravement les fonctions cardiovasculaires, neuromusculaire et sur toute rénales.
C'est un des éléments les plus répandus dans la nature, il donne un gout désagréable à l'eau (Rodier et al., 2005) C'est un élément significatif de la dureté de l'eau, sa teneur dépend de la composition des roches sédimentaires rencontrés (calcaires dolomitiques, dolomies du jurassique ou du trias moyen).(Normes algériennes, 2011 ; Nouayti et al. 2015)
Selon les normes du Magnésium requises par l'OMS [50 mg/l], nos résultats montrent que l'eau de puits de Ghardaïa est bien inférieure aux normes. Par contre la teneur de Magnésium dans l'eau de la source de Tiaret dépassé la valeur préconisée par l'OMS. D'après les études. (Tazi et al. 2011)
Les concentrations élevées des ions Mg^{+2} peuvent provenir de la contamination des eaux par les rejets industriels ou bien l'activité agricole.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

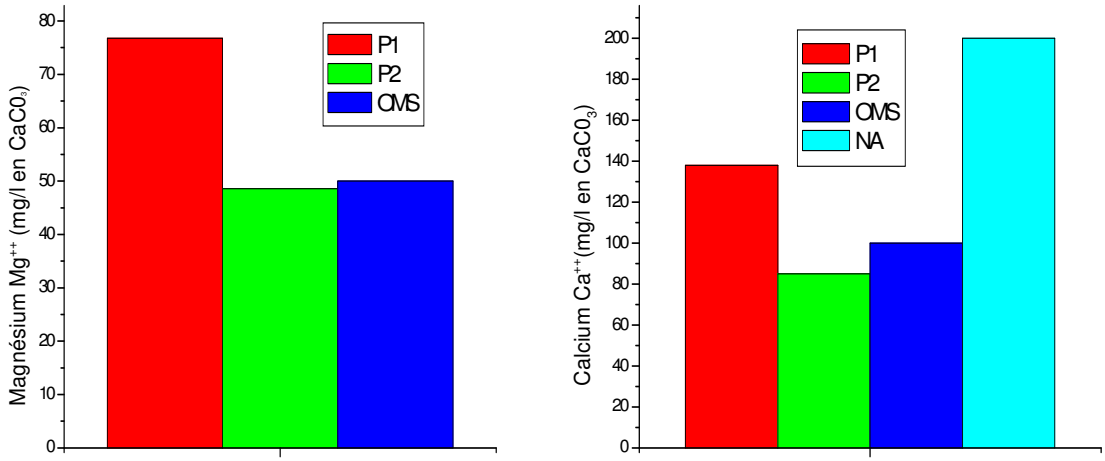


Fig9. Taux de magnésium et de calcium dans les eaux

- La dureté totale

La dureté est un caractère naturel lié au lessivage des terrains traversés et reflète la concentration en sels minéraux dissous dans plus particulièrement en ions de Ca^{2+} et Mg^{2+}, plus cette concentration est élève plus l'eau est dure.(Rodier et al., 2005)
Ce paramètre présente une grande variation qui serait liée à la nature lithologique de la formation aquifère (Ghazali, Zaid, 2013). Les eaux provenant de terrains calcaires ou surtout de terrains gypseux, peuvent avoir des duretés très élevées susceptibles d'atteindre 1g de $CaCO_3.L^{-1}$ (Rodier et al., 2005). Pour l'eau destinée à la consommation humaine. La réglementation algérienne et l'OMS (2006) préconise la valeur de la dureté égale 200 mg/1 de $CaCO_3$ (20°F). Les valeurs de la dureté trouvées pour nos échantillons sont 660 mg/l de $CaCO_3$ pour l'eau de Si abdelghani et 412 mg/l de $CaCO_3$ pour l'eau de Ghardaïa. On signale que la totalité des puits ont une eau très dure. Ces eaux très dure proviennent de la formation de l'aquifère ainsi du cheminement des eaux qui traversent successivement la nappe superficielle et ensuite la nappe profonde; ce qui donne une concentration supplémentaire à cette dernière.

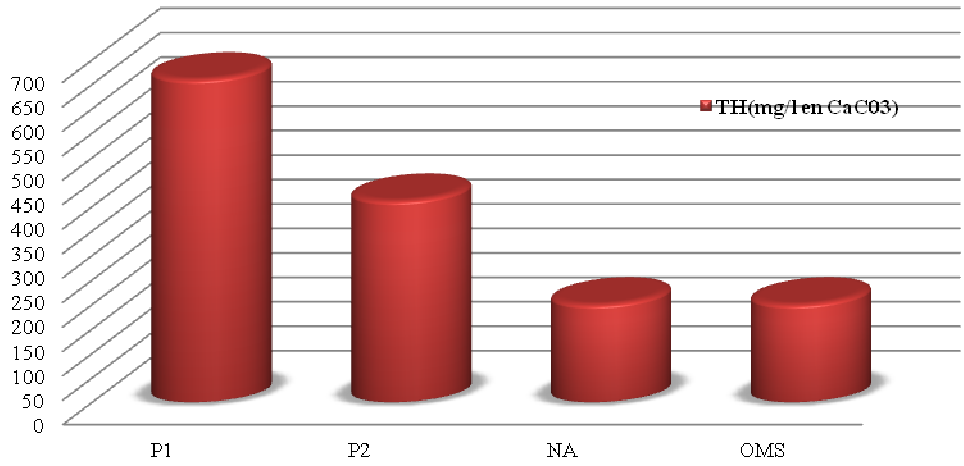


Fig10. La dureté totale.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

- Titre Alcalimétrique Complete (TAC)

Le titre alcalimétrique complet (TAC) dans les échantillons d'eau analysés est du essentiellement à la présence des ions bicarbonates (HCO_3), c'est l'indice du pouvoir tampon de l'eau, il est étroitement liée à la dureté, bien que de nombreuses espèces de solutés puissent y contribuer. L'alcalinité est exprimée en quantité équivalente de carbonate.
Selon les normes du Titre Alcalimétrique Complete (TAC) requises par les normes algérienne [TAC < 500 mg/l de $CaCO_3$]. Nos résultats montrent que les 2 échantillons étudiés présentent des valeurs inférieures aux normes (312.32 et 158.6 mg/l de $CaCO_3$)

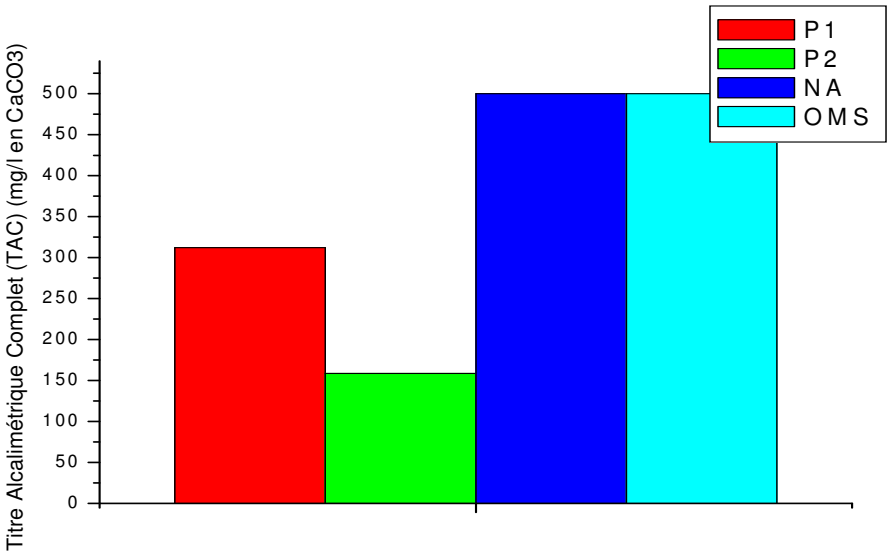


Fig11. Le titre alcalimétrique complet (TAC).

- Fer (Fe)

Le fer est élément indispensable au fonctionnement du corps humain (synthèse de l'hémoglobine du sang). Les besoin journaliers sont estimés à environ 10 milligrammes (mg) par jour, selon l'âge et le sexe. Pour une bonne qualité de l'eau potable les normes Algériennes de l'eau potable fixé une concentration de fer au maximum 0,3 mg/l. Nos résultats montrent que les 2 échantillons étudiés présentent des valeurs répondues aux normes Algérienne de la potabilité des eaux. La présence du fer dans les sources naturelles indique de la décomposition des roches et des minéraux du sol.(Kirkpatrick et Fleming, 2008)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

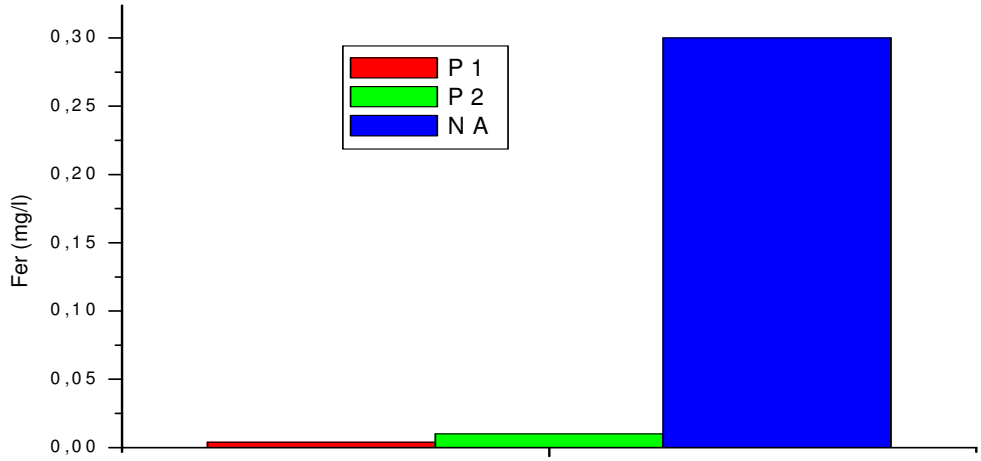


Fig12. Evaluation de la concentration de Fer (Fe) dans nos échantillons étudies

Interprétation des résultants microbiologique :
Les analyses bactériologique ont été effectuées au niveau de laboratoire ADE de Ghardaïa qui consiste à la recherche des Coliformes totaux et fécaux, des Streptocoques fécaux, des Clostridium sulfitoréducteurs et Salmonella. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant (tableau 2)

	Les Paramètres	Unité	Résultat		Les normes d' Eau brute Souterraine	
			P1	P2	N.A	OMS
Paramètres Bactériologiques	Coliformes totaux	/	**00**	**00**		
	Escherichia Coli	n/100 ml	**00**	**00**	20	
	Entérocoques	n/100 ml	**00**	**00**	20	

Table 1. Les résultats des analyses microbiologiques de l'échantillon pour les eaux des puits.

L'analyse bactériologique permet de mettre en évidence la pollution fécale de l'eau. Les organismes pathogènes sont très nombreux et très varies et ne peuvent donc pas faire l'objet d'une recherche spécifique. De plus leur identification est très difficile voire impossible dans le cas des virus car leur durée de vie peut être très courte. Pour ces différentes raisons, il est préalable de rechercher des germes qui sont toujours présents en grand nombre dans la matière fécale des hommes et des animaux à sang chaud, qui se maintiennent plus facilement dans le milieu extérieur qui sont : les Germes totaux, les Coliformes totaux, les Coliformes fécaux, les Streptocoques fécaux et les Clostridium sulfito-réducteurs.
Pour une eau de bonne qualité bactériologique l'absence totale des germes Pathogènes est souhaitable pour une conformité aux normes national et international. Par contre l'eau de

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

mauvaise qualité bactériologique est basée sur le dénombrement des germes pathogènes (Manuel sur l'environnement, 1996)

- Germes totaux, coliformes totaux et fécaux

Nos résultats montrent que l'eau des deux puits présente une absence totale des Germes totaux, coliformes totaux et fécaux.

- Les streptocoques fécaux

La réglementation de notre pays exclue impérativement la présence des streptocoques fécaux dans 100 ml, c'est aussi le cas de nos eaux où on constate l'absence totale des streptocoques fécaux dans les eaux étudiées. Ceci est conforme aux normes de potabilité concernant ce paramètre.

- Clostridium sulfito- réducteurs

Selon la réglementation algérienne, une eau potable ne doit pas contenir des clostridium sulfito-réducteurs dans 20 ml, et l'absence de colonies noires entourées d'un halo noir.
L'échantillon montre que nos eaux sont exemptes de spores de clostridium sulfito-réducteurs, ce qui répond aux normes.

Conclusion:

L'Algérie renferme des potentialités hydriques souterraines importantes, Certains travaux de recherches ont été réalisés sur la qualité des eaux souterraines concluent que les pollutions de ces eaux souterraines proviendraient d'une origine géologique et anthropique, notamment d'infiltration des eaux usées et l'utilisation des engrais chimiques en agriculture (Amadou et al. 2014; Boualla et Saad, 2011)

A cet effet, Les analyses physico-chimiques et bactériologique des eaux de puits qui ont été menées en deux différents région en Février 2020, nous ont permis d'avoir quelques caractéristiques de ces puits.

A la suite des résultats des analyses réalisées sur les eaux de deux puits ordinaires exploités pour l'alimentation en eau potable au niveau de la région de Si abdelghani (Sougueur, wilaya de Tiaret) et région de Daïa (wilaya de Ghardaïa), nous avons constaté que:

L'étude de la qualité chimique de l'eau a permis de déterminer que les bilons ionique des eaux sont caractérisées par une dominance du calcium puis magnésium parmi les cations, et le chlorure puis le sulfate parmi les anions.

L'étude hydro -chimique des eaux indique que montre que les deux eaux sont dans l'ensemble fortement minéralisée qui conduit a une conductivité électrique très importante atteignent 1546 µS/cm pour l'eau de puits Si Abdelghani et 849 µS/cm pour l'eau de Puits Djedra Omar. Cette dernière se trouve influencée, par les chlorures et les sulfates. Donc la qualité de deux eaux est conforme aux normes de potabilité. Et présente un caractère alcalin, très dure.

En effet, pour la comparaison des propriétés physico-chimiques, l'eau de puits de Si abdelghani a des teneurs élevés par rapport l'eau de puits de région de Ghardaïa notamment pour les ions calcium et magnésium qui a probablement pour origine les pratiques de fertilisation agricole, accompagnées de teneurs excessives due à l'influence de la géologique du terrain traversé et se charge de sels minéraux.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

- L'analyse bactériologique des eaux n'a révélé aucune contamination bactériologique ce qui témoigne de l'efficacité du traitement de désinfection au niveau des puits.

En conséquence, il est vivement recommandé une surveillance accrue ponctuée par un contrôle rigoureux et régulier tout au long de l'année de cet élément vital, sachant que l'eau est un milieu favorable à la prolifération de germes et autres organismes pathogènes vivants quand elle est polluée par de la matière organique.

References:

Andrews B.F., Campbell D.R., Thomas P. (2009), Effects of hypertonic magnesiumsulphate enemas on newborn and young lambs, Lancet 2, PP: 64-79.

Amadou H., Laouali M.S., Manzola A., Larhy. Journ. 20 (2014) 25-41.

Barry G.S. (1989), Sodium sulphate. Dans : Canadian minerals yearbook — 1988. Mineral Report No. 37. Division des ressources minérales, Énergie, Mines et Ressources Canada, Ottawa.

Boubakar Hassane A. (2010), Aquifères superficiels et profonds et pollution urbaine en Afrique: Cas de la communauté urbaine de Niamey (NIGER), Thèse de l'Univ. Abdou Moumouni de Niamey (Niger), 198 p.

Boualla N., Saad F.H. (2011), Contrôle de qualité des eaux souterraines de la Plaine de la Mina (Relizane-Algérie), Editions Mersenne, Vol 3, N ° 110807, Sciencelib, PP : 1-10.

Cruyper K., Denneg K.(1993), La qualité de l'eau à la sortie du robinet: Revue de tribune de l'eau, Éditions Cebedoc.

Defranceschi M. (1996), L'eau dans tous ses états, Edition: Ellipses, P: 61.

Dib I. (2009), L'impact de l'activité agricole et urbaine sur la qualité des eaux souterraines de la plaine de Gadaine- Ain Yaghout (Est Algérien), Mémoire de magister en hydraulique, construction hydro-technique et environnement, faculté des sciences de l'ingénieur, département d'hydraulique, Université Hadj Lakhdar, Batna, 127 p.

Degbey C. (2011), *Facteurs associés à la problématique de la qualité de l'eau de boisson et la santé des populations dans la commune d'Abomey-calavi au Benin.* Ecole de santé publique. Université Libre de Bruxelles (ULB). Thèse de doctorat en Sciences de la santé publique.

Européenne U. (1980), Directive n° 80-778 du 15 juillet 1980 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.

Garland C., Shekelle R. B., Barrett-Connor E., Criqui M. H., Rossof A.H. & Paul O. (1985), Dietary vitamin D and calcium and risk of colorectal cancer: a 19-year prospective study in men. Lancet, 1, 307–309.

Ghazali D.1., Zaid A. (2013), Etude de la qualité physico-chimique et bactériologique des eaux de la source AIN SALAMA-JERRI (région de MEKNES –MAROC), Larhyss Journal, N° 12, Janvier 2013, PP : 25-36.

Hade A. (2007), Nos lacs : Les connaitre pour mieux les protéger, Edition Fides, Bibliothèque national du Québec, Canada, 27p.

Kirkpatrick k., Fleming E. (2008), La qualité de l'eau, ROSS TECH 07/47, 12p.

Lipkin M., Newmark H. (1995), Calcium and the prevention of colon cancer. J. Cell Biochem. Suppl., 22, 65–73.

Ministère de la santé et de la solidarité (2005), qualité de l'eau potable en France : Aspects sanitaires et réglementaires, Dossier d'information, Paris : Direction générale de la santé, p 43.

Manuel sur l'environnement (1996), Catalogue des normes antipollution, Ed vieweg , Volume III.

Normes algériennes (2011), Journ. Offi. Repu. Algeri. 125 7-25.

Nouayti N., Khattach D., Hilali M. (2015), Mater J. Environ. Sci. 6 (4) 1068-1081

OMS (2004), Directives de qualité pour l'eau de boisson, 3ème édition, Vol 1. Directives, Ed. Organisation mondiale de la sante, Genève, 110 p.

OMS (2006), Paludisme: lutte antivectorielle et protection individuelle, Série de Rapports techniques, N°936, 71p.

Ouahdi A. (1995), Les maladies à transmission hydrique, Santé plus Alger N°45.

Peck H. D. (1970), Sulphur requirements and metabolism of micro-organisms. Proceedings of a Symposium on Sulphur inNutrition. D. H. Muth et J. E. Oldfield (dir. de publ.). Ari Publishing Co., Westport, CT.

Ramade F. (1998), Dictionnaire encyclopédique des sciences de l'eau, Ed, Edscience, Paris.

Rodier J., Bazin C., Broutin J., Chambon P., Champsaur H., Rodi L. (2005), L'analyse de l'eau, eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, chimie, physico-chimie, microbiologie, biologie, interprétation des résultats, Ed. Dunod, Paris, 1384 p.

Rodier J et al (2009), L'Analyse de l'eau, 9éme édition, Dunod, Paris, p 20-256-10-02.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Saoud I. (2014), Contribution à l'étude hydrochimique de la nappe du Sénonien dans la région de Guerrara (Ghardaïa), Mémoire de master, Faculté des Hydrocarbures Energies Renouvelables et Science de la Terre et de l'Univers, Université Kasdi Merbah Ouargla.

Tazi O., Fahde A., El Younoussi S. (2001), Impact de la pollution sur l'unique réseau hydrographique de Casablanca (Maroc), Sécheresse, PP : 129-134.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol.5 Nr.5 2021
ISSN: 2588-1760

EVALUATING OF SURFACE TENSION AND ADHESION IN METALS/AlN SYSTEMS

Kenza KAMLI
Dr, Department of physics, Faculty of Sciences, University 20 Août 1955, BP 26, 21000 Skikda, Algeria,
kenza_kamli@yahoo.fr k.kamli@univ-skikda.dz

Zakaria HADEF
Dr, Department of physics, Faculty of Sciences, University 20 Août 1955, BP 26, 21000 Skikda, Algeria,
zaki_hd2013@yahoo.fr

Amel GACEM
Dr, Department of physics, Faculty of Sciences, University 20 Août 1955, BP 26, 21000 Skikda, Algeria,
gacem_amel@yahoo.fr

Abstract:
In this paper, we present a new correlation between acoustic velocities, V and elastic moduli, M, with surface tension, σ_m, and work of adhesion, W_{ad} of different liquid metals on Aluminum Nitride. Simulation program developed for acoustic microscopy, *SAM*, under operating conditions that favor the generation of acoustic waves is used. It is found that, at a given systems, all the acoustic parameters investigated present good dependences with σ_m and W_{ad}. Analysis and quantification of the results lead to the determination of semi-empirical formulas. These expressions are of the form: $V_i = A_i\,(\sigma_m/\rho)^{1/2}$, $M=A_m\,\sigma_m + B_m$, $V_i= B_i\,W_{ad}$ and $(M/\rho)^{1/2} = C_m\,W_{ad}$, respectively; where A_i, B_i, A_m, B_m and C_m, are characteristic constants for velocities and elastic moduli; the subscripts m represent the elastic moduli (Young's or Shear) and $(i = L, T, R)$ represent the propagating longitudinal, transverse and Rayleigh waves modes. The importance of the above deduced formulas lies on the prediction of surface tension and work of adhesion of such metal-ceramic interfaces depending on the elastic and acoustic characteristics.

Key words: Surface tension; work of adhesion; acoustic velocities; elastic constants, ceramics, interfaces.

Introduction:

Metalized of aluminum nitride, *AlN*, are playing a major role in several modern technologies. However, they could undergo a severe problem consisting of poor adhesion at metal-ceramic interfaces.

The work of adhesion, W_{ad}, between the liquid metal and the ceramic can be expressed from the Young-Dupré equation using the literature surface tension of the liquid metal σ_m at the melting temperature and the measured contact angle θ formed by the metal on the ceramic substrate (Munoz, 2006):

$$W_{ad} = \sigma_m\,(1 + \cos\theta) \qquad (1)$$

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Various non-destructive techniques are established to characterize the metals-ceramic interfaces (Kar, 2007). Scanning acoustic microscope, *SAM*, is one of the important tools for nondestructive determination of adhesion (Cros, 1998). It can be used quantitatively (microanalysis) and qualitatively (imaging). The microanalysis mode is employed to characterize not only the elastic properties of materials but also the interfacial adhesion via propagation of acoustic wave's measurement. It is possible when the interface lies in a plane (*xy*) and disturbs the propagation of surface acoustic waves, *SAW's* (Cros, 1998).

Problematic:

In this paper, anew acoustic approach has been proposed to interpret and estimate the surface tension and work of adhesion in the metal-ceramic systems; it shows that these parameter*s* are determined simultaneously via the elastic moduli and acoustic velocities according to the semi-empirical formulas.

Materials and methods:

Calculation Procedure:

The SAM can be offered a quantitative characterization of the interfacial adhesion via the investigation of acoustic material signature, *V(z)*. This analog signal received by transducer and focused by the position of the acoustic lens at the sample against the distance *z*, under an incidence angle with the reflected ones (Zinin, 2000). V(*z*)is the result of the several interferences of all the leaky wave modes, such as leaky SAW, leaky pseudo-SAW, leaky surface-skimming compression wave, leaky Lamb wave, and harmonic waves. However, only the velocity of leaky SAW's has been extracted from the *V(z)* curves in microanalysis mode (Kushibiki, 1985). In effect of the operating conditions of the *SAM*, only one significant mode dominates all other leaky SAW's modes. Hence, the introduction of fast Fourier transform *(FFT)* analysis of *V(z)* is adopted for the directly determining of the acoustic velocities of materials (Hadef, 2018).. Therefore, any change in the position of the principal ray Δz in *FFT* spectra leads a variation in corresponding Rayleigh velocity, V_R. The spatial period Δz is related to Rayleigh velocity by the expression via the following relation (Kushibiki, 1985):

$$V_R = \frac{V_{liq}}{\sqrt{1-(1-\frac{V_{liq}}{2f\Delta z})^2}} \quad (2)$$

where V_{liq} is the sound velocity in the coupling liquid and *f* the operating frequency.

Using Viktorov formula and physically acceptable approximations, we derive simple expressions for longitudinal and transverse velocities (Viktorov, 1967):

$$V_R = V_T \frac{0.718-(\frac{V_T}{V_L})^2}{0.75-(\frac{V_T}{V_L})^2} \quad (3)$$

In microanalysis, the determination of elastic properties, generally based on the propagation of the elastic wave in the material, comprise subjecting the samples to longitudinal and transverse vibrations. Density, ρ with the longitudinal, V_L and

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

transverse, V_T velocities in a homogeneous and isotropic material is connected to the elastic constants by the following familiar relations (Briggs, 1995):

$$E = \rho V_T^2 \frac{[3V_L^2 - 4V_T^2]}{V_L^2 - V_T^2} \quad (4)$$

$$G = \rho V_T^2 \quad (5)$$

Materials and Simulation conditions

Several non-reactive liquid metals (Ag, Al, Au, Co, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Ni, Pb, Pd, Si and Sn) petted in contact with AlN substrate were considered. Their parameters used in this investigation are listed in Table 1. Surface tension values are proposed by Keene (Keene, 1993), work of adhesion values are obtained from Taranets et al. (Taranets, 1996). Whiles the elastic constants and densities are taken from Briggs (Briggs, 1995).

Metal	σ_m (mJ/m^2)	W_{ad} (mJ/m^2)	E (GPa)	G (GPa)	ρ (Kg/m^3)	Calculated		
						V_L (m/s)	V_T (m/s)	V_R (m/s)
Ag	955	630	83	32	10490	3716	1787	1627
Al	1075	1310	70	27	2700	5962	3291	2945
Au	1162	650	79	30	19300	2925	1258	1170
Co	1928	1270	209	81	8900	5750	3148	2802
Cu	1374	1060	128	50	8920	4692	2441	2191
Fe	1909	1320	211	82	7874	6082	3371	2994
Ga	724	250	10	3	5910	2189	766	745
Ge	631	911	103	35	5323	5303	2850	2544
In	561	348	11	4	7310	2127	724	709
Ni	1834	1305	207	80	8908	5725	3132	2788
Pb	471	203	16	6	11340	2088	699	687
Pd	1482	858	121	45	12023	4076	2028	1835
Si	859	1380	169	18	2330	9424	5607	4925
Sn	586	461	50	19	7256	3527	1661	1518

Table 1. Surface tensions σ_m, densities ρ, Young's modulus E, shear modulus, G and calculated Rayleigh, longitudinal and transversal velocities, V_R, V_L and V_T of metals.

The calculations were approved out in case of a relexion scanning acoustic microscope; Rayleigh mode dominate and appears under normal operating conditions (half-opening angle of lens 50°, working frequency is 142 MHz and water as a coupling liquid whose wave velocity, V_{liq} = 1500 m/s and density, ρ = 1000 kg/m^3) or with annular lenses.

Results and discussions:

The objective of this quantification is to find correlations applicable for the prediction of surface tension and the work of adhesion for different non-reactive liquid metals in contact with aluminum nitride as function of elastic constants and of acoustic velocities of these metals.

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Surface tension in term of acoustic velocities

Many statistical theories established to associate the surface tension and acoustic velocities (Keene, 1993). In this context, analytical study has been proposed to express the relation between surface tension, densities and calculated Rayleigh velocities of several non-reactive metals. The variation of V_R-values as function of the ratio σ_m to ρ was made; it shows a linear increase of V_R with the ratio increasing. Simple fitting was made and resulted in a well-defined linear correlation between the quantities, as can be seen in Figure 1.

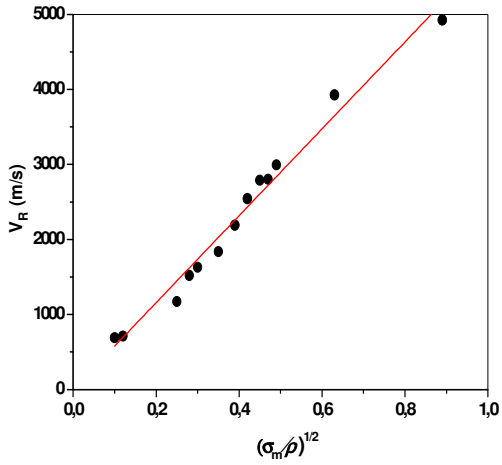


Fig1. Correlation between calculated Rayleigh velocities, V_R and surface tension to density ratio (σ_m/ρ_{sm}).

To quantify the relation between V_R and (σ_m/ρ_{sm}), a logarithmic plot was made in the present work; a linear correlation between the quantities is defined by:

$$V_R = 5791 \left(\frac{\sigma_m}{\rho}\right)^{1/2} \quad (6)$$

It would be noted that similar behaviors were deduced for longitudinal and transverse velocities; this is evident in the following relations:

$$V_L = 11806 \left(\frac{\sigma_m}{\rho}\right)^{1/2} \quad (7)$$

$$V_T = 6499 \left(\frac{\sigma_m}{\rho}\right)^{1/2} \quad (8)$$

The above relations of acoustic velocities take the following general form:

$$V_i = A_i \left(\frac{\sigma_m}{\rho}\right)^{1/2} \quad (9)$$

whereA_i is characteristic constants for velocities.

An important point that can be interpreted from the Eq. (9),is the possibility of determining the unknown surface tension for liquid metals as function of acoustic velocities and density of this metal at solid state.

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Surface tension in term of elastic constants

Elastic constants can alternatively be expressed by acoustic velocities and density of metal, which makes the study of the dependence between E and σ_m important. However, analysis of the results shows increase comportment for surface tension with Young's modulus increasing according to linear relationship, similar behavior was also obtained for shear modulus, as can be seen in Figure 2.

To quantify the relation between elastic moduli and σ_m, a simple plot was made; a linear correlation is defined, that it can be written as:

$$E = 0{,}127\ \sigma_m - 47 \quad (10)$$

$$G = 0.055\ \sigma_m - 20 \quad (11)$$

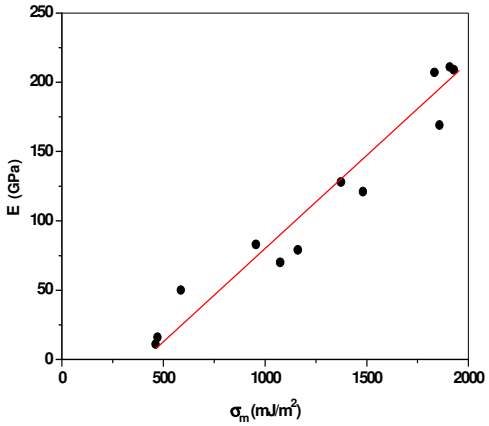


Fig 2: Correlation between surface tension, σ_m of different liquid metals and the Young's modulus, E of these metals.

A close comparative analysis of the above equations derived expressions shows that they can be taking the following form:

$$M = A_m \sigma_m + B_m \quad (12)$$

where A_m and B_m are characteristic constants for elastic moduli.

The importance of the Eq. (12) lies in the prediction of surface tension for liquid metals as function of elastic moduli and vice versa.

Work of adhesion in term of acoustic velocities

The principle of the present approach is to find a relation between the acoustic velocities of different metals and the work of adhesion in this several metals on a given Aluminum Nitride. Experimental results of the work of adhesion for various metal-ceramic systems are summarized in Table 1. It should be taken that the criterion of metal-AlN systems selected is the existence in the literature.

From the plotting of W_{ad}-values against the Rayleigh velocities of the various metals, a linear correlation between these quantities is observed. Where W_{ad} increase with V_R increasing, as can be seen in Figure 3 for different metals-AlN systems.

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

It is interested to express the quantified correlation between W_{ad} and V_R, as can be written as:

$$V_R = 2.271\, W_{ad} \quad (13)$$

Similar behaviors of other acoustic velocities would also be deduced, this is evident in the form:

$$V_L = 4.516\, W_{ad} \quad (14)$$

$$V_T = 2.443\, W_{ad} \quad (15)$$

The above relations take the following general form:

$$V_i = B_i W_{ad} \quad (16)$$

Where B_i is slope parameter which gives the interfacial adhesion as function of acoustic velocities.

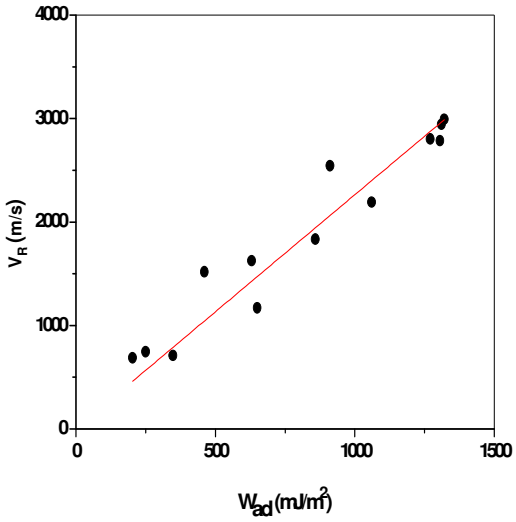


Fig. 3: Correlation between work of adhesion, W_{ad} for different metal-AlN systems and Rayleigh velocities, V_R of these metals.

Moreover, it should be noted that Eq. (24) determines directly the work of adhesion of different metal-AlN systems depending on the acoustic proprieties of these metals.

Work of adhesion in term of elastic constants

To enrich this estimation, it would be useful to quantify the influence of elastic moduli on the work of adhesion. The plot of ratio between Young's modulus and density of various metals against W_{ad}-values is evaluated. Some typical results are summarized in Figure4, it is clear that the general tendency is for an increase in (E/ρ) as W_{ad} increases.

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

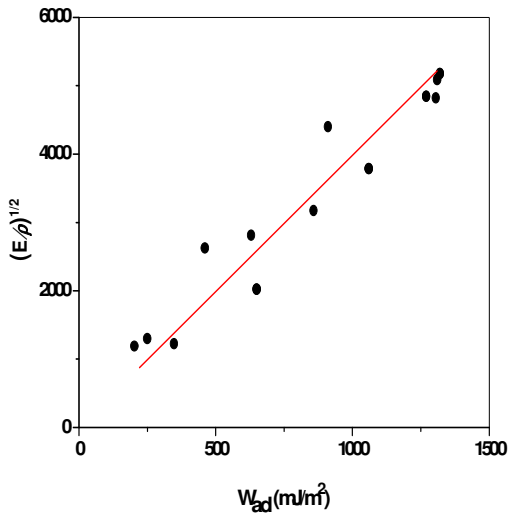


Fig. 4: Correlation between Work of adhesion, W_{ad} of liquid metals-AlN systems, Young's modulus, E and density, ρ of these metals.

Using a simple fitting, it is possible to find linear dependence between M and W_{ad} of the form:

$$\left(\frac{E}{\rho}\right)^{1/2} = 3.92\ W_{ad} \quad (17)$$

$$\left(\frac{G}{\rho}\right)^{1/2} = 2.42\ W_{ad} \quad (18)$$

The above relations of elastic moduli (Young's and Shear) follow similar behaviors that take the following form:

$$\left(\frac{M}{\rho}\right)^{1/2} = C_m\ W_{ad} \quad (19)$$

Where C_m is characteristic coefficient for the elastic moduli.

It is essentially remarked that Eq. (19) can determine directly the work of adhesion of different metal-AlN systems depending on the elastic constants of these metals.

Conclusion:

In this work, surface tension and work of adhesion of different liquid metals on AlN were investigated. Acoustic parameters (longitudinal, transverse and Rayleigh velocities) and elastic constants (Young's and shear moduli) were calculated for all non-reactive metals of above system. It has been shown that these parameters change with increasing surface tension and also with increasing work of adhesion. From the analysis and quantification it was found linear semi-empirical formulas express the variations of velocities and elastic constants. The importance of this estimation lies in the prediction of acoustic parameters for any surface tension and work of adhesion in metals-ceramic interfaces and vice versa.

References:

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Munoz M.C. (2006), *Adhesion at metal–ZrO_2 interface*, Surface Science Reports**, 61(7):** 303–344.
Kar A. (2007), *Characterization of the ceramic-metal brazed interface using ultrasonic technique*, Materials Letters, **61(19-20):** 4169-4172.
Cros B. (1998), *Characterization by acoustic microscopy of adhesion in poly(ethylene terephtalate) films coated by aluminium*, Applied Surface Sciences **126(1):** 159-168.
Zinin P.V. (2000), *Handbook of Elastic Properties of Solids, Liquids and Gases,* vol. 1, Academic Press, New York, ISBN: 9780080924250
Kushibiki J. (1985), *Material characterization by line-focus-beam acoustic microscope*, IEEE Trans. Sonics and Ultrasonics, **SU32(2):** 189-212.
Hadef Z. (2018), *Acoustical Investigation of Adhesion in Liquid Metal–Ceramic Interfaces*, Metallofiz. Noveishie Tekhnol., **40(7):** 955-965.
Viktorov I. A. (1967), *Rayleigh and Lamb Waves,* Plenum Press, New York, ISBN: 978-1-4899-5683-5.
Briggs A. (1995), *Advances in Acoustic Microcopy*, vol. 1, Plenum Press, New York, ISBN: 978-1-4615-1873-0.
Keene B. J. (1993), *Review of data for the surface tension of pure metals*, Int. Mat. Rev., **38:** 157-192.
Taranets N. Y. (1996), *Powder Metallurgy and Metal Ceramics,* **35:** 74-78.

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Etude DFT de la réactivite d'une nouvelle base de Schiff et modélisation moléculaire de son comportement d'adsorption sur la surface du fer.

Ilhem KAABI
Laboratoire d'électrochimie des matériaux moléculaires et des Complexes (LEMMC), Docteur (Dr), Département de Génie des Procédés, Faculté de technologie, Université Ferhat Abbas Sétif 1, DZ-19000 Setif, Algérie, e-mail:kaabi_ilh@yahoo.fr

Tahar DOUADI
Laboratoire d'électrochimie des matériaux moléculaires et des Complexes (LEMMC), Professeur (Pr), Département de Génie des Procédés, Faculté de technologie, Université Ferhat Abbas Sétif 1, DZ-19000 Setif, Algérie, e-mail: taherdaouadi@yahoo.fr.

Résumé:
Une nouvelle base de Schiff L (où L = di[(4-phénylimino) 2,4-dihydroxy salicylaldéhyde)] éther a été synthétisée et caractérisée à l'aide de spectres de masse, analyse élémentaire, spectres IR, spectres UV-Vis, spectroscopie RMN 1H et analyse thermique . L'effet d'inhibition de la corrosion de la nouvelle base de Schiff préparée a été examiné pour l'acier au carbone (X48) dans une solution de HCl 1M en utilisant des mesures gravimétriques et électrochimiques. Les résultats de la polarisation potentiodynamique ont montré que la base de Schiff étudiée agit comme un inhibiteur de type mixte (cathodique/anodique) avec une certaine prédominance cathodique. La couche d'inhibiteur formée sur la surface métallique a été caractérisée par AFM et MEB. La géométrie moléculaire de l'état solide a été étudiée avec les données théoriques obtenues en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). De plus, l'interaction entre l'inhibiteur et la surface de Fe (1 1 0) a été réalisée par des simulations de dynamique moléculaire.

Mots clé: Base de Schiff, Corrosion, MDS, DFT, Gaussian

Introduction:

La recherche dans le domaine de la corrosion a connu une très large expansion au cours des dernières années, elle s'oriente de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques, non polluantes et stables. En matière de protection, les inhibiteurs organiques de type bases de Schiff constituent un moyen original pour lutter contre la corrosion des métaux en milieu agressif. Les composés contenant des liaisons insaturées et /ou des atomes polaires comme l'oxygéne (O), l'azote (N) et le soufre (S), sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion des métaux, en particulier, l'acier en milieu acide chlorhydrique, et leur mode d'action a fait l'objet de plusieurs travaux (Mouray, 2014 ; Hamani, 2014 ; Rochdi, 2014).

L'acier est largement utilisé comme matériau de construction dans les installations et les équipements industriels ainsi que dans de nombreuses applications de la vie quotidienne en raison de son coût peu élevé et de ses propriétés mécaniques intéressantes (Mallaiya, 2011 ; Negma, 2012). Cependant, il est facilement attaqué et solubilisé dans les solutions acides (Bentiss, 2009). L'acide chlorhydrique est largement utilisé dans divers procédés industriels, les principaux domaines d'application étant le décapage ou le nettoyage à l'acide, la

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

stimulation des puits du pétrole et l'élimination de dépôts localisés (tartre non uniformément reparti, rouille, dépôts bactériens, etc.…). D'autre part, cet acide est beaucoup utilisé dans différents procédés de synthèse industrielle (Obot, 2010 ; Ahamad, 2010). Du fait de l'agressivité de cette solution acide, l'utilisation d'inhibiteurs organiques est devenue l'une des méthodes les plus pratiques et les plus rentables pour limiter l'attaque des matériaux métalliques. Ces inhibiteurs sont généralement adsorbés sur la surface du métal par la formation d'une liaison covalente (adsorption chimique) ou par interaction électrostatique entre le métal et les molécules organiques (adsorption physique) (Goulart, 2013). Cette adsorption produit un film uniforme qui protège la surface métallique contre le milieu agressif et par conséquent réduit le degré de la corrosion (Avci, 2008).
La chimie théorique, y compris les calculs chimiques quantiques ont confirmé être un outil très puissant pour étudier le mécanisme d'inhibition de la corrosion (Gece, 2008). Cette approche théorique a été largement utilisée pour expliquer la corrélation entre la structure moléculaire et l'efficacité inhibitrice d'un composé organique (Torres, 2014; Issaadi, 2014).

Problématique: L'objectif de ce travail est la synthèse et la caractérisation d'un nouveau ligand base de Schiff (L) ; L =di [(4-phénylamino)-2,4-dihydroxy-salicylaldéhyde)] éther. L'inhibition de la corrosion de ce ligand (L) sur l'acier au carbone X48 en milieu HCl 1M a été examinée par perte de poids, méthode de polarisation, mesures d'impédance électrochimique, calculs de chimie quantique et simulations de dynamique moléculaire.

Matériels et méthodes:

Composition de l'acier au carbone X48

L'acier au carbone (X48) Contenant (poid %) de 0.09 % C, 0.058 % Si, 0.91 % Mn, 0.014 % P, 0.002 % S, 0.048% V, 0.001 % Ti, 0.056 % Nb, 0.044 % Al, et Fe en balance ont été utilisés pour l'examen électrochimique.

Inhibiteur

4,4'-diaminodiphenyl ether et 2,4-dihydroxy salicylaldehyde ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich, France. L'inhibiteur L (L= di[(4-phenylamino)2,4-dihydroxy salicylaldehyde)] ether) a été synthétisé dans notre laboratoire..

Solution

Le milieu acide d'HCl 1M a été préparé par dilution d'HCl de qualité AR à 37 % dans de l'eau bidistillée. Les solutions mères de L1 ont été diluées correctement pour obtenir les différentes concentrations (1×10^{-6}, $1{,}0\times10^{-5}$, $2{,}5\times10^{-5}$, 5×10^{-5} et $7{,}5\times10^{-5}$ M), et utilisées pour l'étude de corrosion.

Mesurement

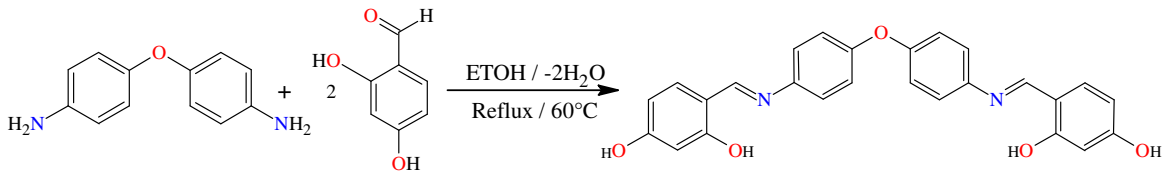
Les points de fusion ont été mesurés par une banque Kofler. Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre FT-IR Perkin-Elmer série 1000, en utilisant des disques KBr. L'UV-vis. Les spectres ont été obtenus dans le DMF avec un spectrophotomètre UNICAM UV-300, par des cuvettes en quartz de 1 cm. Les spectres RMN 1H ont été enregistrés sur un spectromètre Jeol GSX WB à 270 MHz dans le DMSO-D6 ; les

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

déplacements chimiques sont donnés en ppm, en utilisant le TMS comme référence interne. Les spectres de masse ont été mesurés en mode positif et dans la plage m/z=100-500. Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule Pyrex à trois compartiments avec un compartiment séparé pour l'électrode de référence relié au compartiment principal via un capillaire de Lugging. Une électrode au calomel saturé (SCE) a été utilisée comme électrode de référence et une feuille de platine comme contre-électrode (surface de 2 cm^2). L'électrode de travail employée a été préparée en utilisant de l'acier au carbone (X48). Il se présente sous la forme d'une tige préparée sous forme cylindrique et noyée dans de la résine époxy laissant une surface ouverte de 0,28 cm^2. L'électrode de travail a été polie mécaniquement à l'aide de papier d'émeri (de qualité 220 à 4000), lavée avec de l'eau bidistillée, puis placée dans le milieu examiné. Les données électrochimiques ont été réalisées après 30 minutes d'immersion dans une solution expérimentale assurant un potentiel de corrosion fiable et un système en équilibre.

Synthèse du ligand L

Pour la synthèse du ligand base de Schiff, nommés di[(4-phenylamino)2,4-dihydroxy salicylaldehyde)] ether) nous avons choisi les méthodes décrites par F. Averseng et coll. (Averseng, 2001) et P. Gili et coll. (Gili, 1996) Elles consistent à mettre en contact une diamine aromatique, 4-4'-diaminodiphényl éther avec le 2,4-dihydroxy salicylaldehyde en solution éthanolïque à chaud.



Scheme1. Procédure de la synthèse du ligand L

Technique expérimentale

Expériences gravimétriques

Les mesures de perte de masse sont la méthode la plus simple pour trouver le taux de corrosion et l'effet inhibiteur. Dans cette étude, les échantillons de XC48 ont été immergés dans 80 mL de milieu HCl 1M en absence et en présence de différentes concentrations de la base de Schiff testée, pendant une durée d'exposition de 24 h. Les éprouvettes en acier au carbone X48 utilisées pour la méthode gravimétrique ont été découpées afin d'obtenir des surfaces cylindriques d'une surface exposée de 33,912 cm^2 abrasées successivement avec plusieurs qualités de papiers émeri, lavées abondamment avec de l'eau distillée double, dégraissées avec l'acétone et enfin séchées. Le poids de l'échantillon avant et après l'immersion a été mesuré à l'aide d'une balance Mettler. Des expériences en triple ont été réalisées pour chaque concentration d'inhibiteur pour la reproductibilité. L'effet de la concentration d'inhibiteur sur l'efficacité d'inhibition EI_g (%) a été étudié pour la perte de masse de l'échantillon par méthode gravimétrique pour différentes concentrations (10^{-6},10^{-5},

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$2{,}5\times10^{-5}$, 5×10^{-5} et $7{,}5\times10^{-5}$ M). la vitesse de corrosion (W) a été calculé en utilisant l'équation :

$$W(\text{mg cm}^{-2}\,\text{h}^{-1}) = \frac{m_1 - m_2}{S \times t} \quad (1)$$

où m_1 (mg) est la masse de la pièce avant la corrosion, m_2 (mg) est le masse de la pièce après la corrosion, S (cm^2) est la surface totale de la pièce, t (h) est le temps de corrosion, et W (mg cm^{-2} h^{-1}) est la vitesse de corrosion. Le EI_g (%) a été déterminé en employant l'équation (2) (Rikkouh, 2020).

$$EI_g\,(\%) = \frac{w_0 - w_{inh}}{w_0} \times 100 \quad (2)$$

où w_0, w_{inh} (mg cm^{-2} h^{-1}) est la vitesse de corrosion sans et avec inhibiteur, respectivement.

Procédures électrochimiques

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule Pyrex à trois compartiments avec un compartiment séparé pour l'électrode de référence relié au compartiment principal via un capillaire de Luggin. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (SCE) et une feuille de platine comme contre-électrode.

L'électrode de travail utilisée a été préparée en acier au carbone X48. L'électrode de travail était sous la forme d'une tige, préparée sous une forme cylindrique et noyée dans de la résine époxy, laissant une surface ouverte de 0,28 cm^2. L'électrode de travail a été lissée par du papier émeri (grade 220 et 4000), lavée avec de l'eau bidistillée et placée dans la solution d'essai. Les mesures électrochimiques ont été réalisées après 30 minutes d'immersion dans une solution expérimentale assurant un potentiel de corrosion fiable et un système en équilibre.

Les mesures de polarisation ont été effectuées à une vitesse de balayage de 0,5 mV s^{-1} et des plages de potentiel de -800 à -300 mV. Tout d'abord, le milieu électrolytique aqueux (HCl 1M) a été préparé à partir d'HCl à 37 % de qualité analytique (Merck) et d'eau bidistillée. Les mesures ont été effectuées dans HCl 1M avec et sans le composé de base de Schiff examiné dans le champ de concentration 10^{-6} M à $7{,}5 \times 10^{-5}$ M. Ensuite, tous les calculs électrochimiques ont été effectués à température ambiante en utilisant un PGZ-301 Voltalab-40 modèle potentiostat/galvanostat. Les données ont été analysées à l'aide d'un ordinateur Pentium-IV avec le programme Volta Master IV. Les segments linéaires de Tafel des courbes anodique et cathodique ont été extrapolés au potentiel de corrosion (Ecorr) pour obtenir les densités de courant de corrosion (i_{corr}). Les EI_p (%) à différentes concentrations d'inhibiteur sont calculés à l'aide de cette équation :

$$EI_p\,(\%) = \left(\frac{i^0_{corr} - i_{corr}}{i^0_{corr}}\right) \times 100 \quad (3)$$

où i^0_{corr} (mA cm^{-2}) et i_{corr} (mA cm^{-2}) représentent les vapeurs de densité de courant de corrosion sans et avec inhibiteur, respectivement.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) a été réalisée à l'OCP dans la gamme de fréquences de 100 KHz à 10 mHz avec une perturbation d'amplitude du signal de 5 mV. L'efficacité d'inhibition EI_R (%) est estimée :

$$EI_R(\%) = \left(\frac{R_{ct} - R_{ct_0}}{R_{ct}}\right) \times 100 \quad (4)$$

où R_{ct_0} (Ω cm^2) et R_{ct} (Ω cm^2) sont la résistance de transfert de charge pour l'acier au carbone X48 en l'absence et en présence d'inhibiteur, respectivement. Des tracés de Nyquist ont été tirés de ces expériences.

Morphologie de la surface (AFM et MEB)

Les images de la zone oxydée et celles-ci après addition d'inhibiteur ont été enregistrées dans un AFM et un MEB. Des échantillons de dimension 2 x 2 x 0,4 cm d'acier au carbone X48 ont été préparés. Après immersion dans une solution d'HCl 1M sans et avec ajout de 7,5 × 10^{-5} M de L1 à 25 °C pendant 24 h, les échantillons ont été nettoyés à l'eau distillée, séchés avec un blaster à air froid, puis examinés par MFP-3D microscopie à force atomique (AFM) (Asylum Research et société Oxford Instruments) et JEOL-JSM-7001F microscopie électronique à balayage (MEB) (Japon).

Étude théorique

Calculs de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT)

Les calculs quantiques de la base de Schiff étudiée ont été effectués à l'aide du programme de visualisation moléculaire Gauss View (Dennington, 2007) et du progiciel standard Gaussian 09 (Frisch, 2016). L'optimisation de la géométrie a été réalisée au niveau de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) avec la fonctionnelle de densité hybride non locale B3LYP (Lee, 1988), aux ensembles de base 6-31G (d,p) (Petersson, 1988). Les indices de chimie quantique ont été pris en compte : énergie de la plus haute orbitale moléculaire occupée (E_{HOMO}), énergie de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (E_{LUMO}), écart énergétique : $\Delta E_{gap}=E_{HOMO}-E_{LUMO}$, moment dipolaire ($\mu$) et la charge de Mulliken.

Simulation dynamique moléculaire (MDS)

La simulation dynamique moléculaire (MDS) est apparue comme un outil moderne pour étudier le contact entre la molécule inhibitrice et la surface métallique concernée [30]. L'interaction entre la base de Schiff étudiée et la surface du fer a été simulée via le module Forcite du logiciel Materials Studio 7.0 développé par Accelrys Inc. (Material Studio, 2013). Ici, la surface Fe (1 1 0) a été soigneusement choisie comme substrat d'adsorption en raison de sa surface tassée et d'une meilleure stabilisation. Les simulations ont été faites dans une boîte de simulation (24,82 × 24,82 × 20,13) avec des conditions aux limites périodiques. La boîte comprend une plaque de Fe, une couche de solution acide et une couche de vide. Les simulations MD ont été réalisées par le champ de force COMPASS dans un ensemble NVT à 298 K, commandé par le thermostat Andersen, avec un pas de temps de 1fs et un temps dynamique de 5 ps. Le temps de simulation total était de 5000 ps. Les interactions non liées et

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

les interactions de van der Waals et électrostatiques ont été définies à l'aide de la méthode de sommation atomique et de l'outil de sommation d'Ewald. L'énergie d'interaction entre les molécules inhibitrices et la surface de Fe (1 1 0) est obtenue à l'aide de cette équation (Xie, 2015).

$$E_{int} = E_{total} - (E_{surf} - E_{Inh}) \quad (5)$$

ici, le E_{total} (kcal mol^{-1}) est l'énergie totale du système de simulation, E_{surf} (kcal mol^{-1}) est l'énergie de la surface du fer, et E_{Inh} (kcal mol^{-1}) est l'énergie de la molécule d'inhibiteur libre. L'énergie de liaison (E_{bin}) est la valeur négative de E_{int}: $E_{bin} = - E_{int}$

Résultats et discussions:

Caractérisations du ligand

Le ligand préparé est un composé solide, de couleur jaune et ses propriétés physico-chimiques sont résumées dans le **tableau 1**.

Compound	Yield (%)	Color	M.P (°C)	Elemental analysis found (Cal.) (%)			Infrared (KBr pellets, cm^{-1})			UV-vis (DMF solution)	
				C	H	N	ν(O–H)	ν(C=N)	ν(C–O–C)	λ_{max}(nm)	
L ($C_{26}H_{20}N_2O_5$)	88.5	Yellow	260	72.08 (70.90)	5.39 (4.58)	7.02 (6.36)	3230	1640	1260	286	354

Table 1. Données analytiques et spectroscopiques pour le ligand L.

Etude d'inhibition de la corrosion de L

Expériences gravimétriques

L'effet inhibiteur de la base de Schiff L examinée à différentes concentrations a été déterminé dans un milieu HCl 1 M à 298 K pour une immersion de 24 h. Les valeurs de la vitesse de corrosion W et de l'efficacité d'inhibition ***EIg (%)*** ont été calculées en utilisant les équations (1) et (2), respectivement. Les résultats trouvés sont présentés dans le **tableau 2**.

C_{inh} (M)	Δm (g)	W (mg cm^{-2} h^{-1})	EI_g (%)
Blanc	1,1898	1,461 ± 0,0142	-
1,0×10^{-6}	1,1510	1,414 ± 0,0039	3,210
1,0×10^{-5}	0,9845	1,209 ± 0,0051	17,20
2,5×10^{-5}	0,8634	1,060 ± 0,0031	27,44
5,0×10^{-5}	0,1427	0,175 ± 0,0019	88,00
7,5×10^{-5}	0,0928	0,114 ± 0,0027	92,19

Table 2. Facteurs de corrosion de l'acier XC48 trouvés à partir d'expériences de perte de poids dans un milieu HCl 1M contenant différentes concentrations de L à 298 K après 24 h d'émersion.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

L'observation du **tableau 2** a permis de remarquer que, d'une part la vitesse de corrosion diminue, et que d'autre part l'efficacité inhibitrice croît avec la concentration en inhibiteur L, et atteint une valeur maximale de 92,19 % à une concentration de $7{,}5 \times 10^{-5}$ M. Ce phénomène peut être dû à la formation d'une couche adsorbée sur la surface métallique.

Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation en absence et en présence de l'azomethine L, à différentes concentrations, en milieu HCl 1M à 25°C sont présentées sur la **figure 1** On observe que l'addition de L se traduit par une diminution des densités de courant cathodique et anodique et que l'allure des courbes Log i = f (E) en fonction de la concentration sont sensiblement identique pour tous les inhibiteurs.

Fig.1. Courbes de polarisation de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de L à 25°C.

Les valeurs de densité de courant de corrosion (i_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel cathodique et anodique (β**c** et β**a**), l'efficacité d'inhibition EI_P (%) et le taux de recouvrement (θ) pour différentes concentrations de L en milieu HCl 1M à 25°C sont rassemblées dans le **tableau 3**.

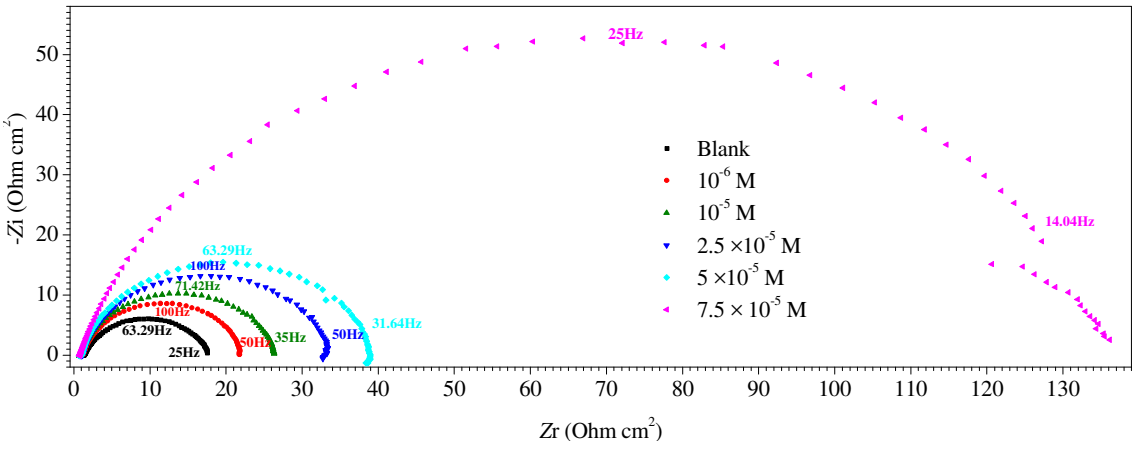
C_{inh} (M)	$-E_{corr}$ (mV/ECS)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a mV/dec)	R_p (Ω cm^2)	i_{corr} (mA cm^{-2})	IE_p (%)	θ
Blank	554	127.8	160.8	17.04	1.672	-	-
1.0×10^{-6}	636	114.0	118.2	18.94	1.200	28.14	0.28
1.0×10^{-5}	626	106.4	110.4	21.38	0.980	41.31	0.41
2.5×10^{-5}	565	104.4	71.6	30.16	0.500	70.05	0.70
5.0×10^{-5}	560	115.6	65.7	35.19	0.410	75.44	0.75
7.5×10^{-5}	565	91.0	49.8	39.41	0.270	83.83	0.83

Tableau 3. Paramètres électrochimiques et l'efficacité inhibitrice pour différentes concentrations de L pour la corrosion de l'acier dans HCl 1 M à 25°C obtenus par les courbes de polarisations.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Il ressort clairement de la **figure 1** que les courbes cathodiques montrent une densité de courant plus faible en présence d'additif L que celle enregistrée en milieu HCl. E_{corr} La valeur (**tableau 3**) en présence de L est décalée de manière négative ; cet effet est plus évident à des concentrations plus élevées. Ces résultats indiquent que L se comporte comme un inhibiteur principalement cathodique (Menaka, 2016; Olasunkanmi, 2015). Les résultats du **tableau 3** montrent que les différences des valeurs E_{corr} entre les systèmes inhibés et non inhibés sont généralement inférieures à 85 mV, ce qui implique que le composé testé est un inhibiteur de type mixte avec une inhibition principalement cathodique à des concentrations plus élevées (Yesudass, 2016). En d'autres termes, le composé L1 inhibe la dissolution anodique de l'acier doux dans HCl 1 M et retarde la réaction de réduction cathodique associée au dégagement d'hydrogène gazeux. La variation des valeurs de la pente de Tafel anodique, a en présence d'inhibiteur peut être attribuée à l'adsorption de molécules d'ions chlorure ou d'inhibiteurs à la surface de l'acier doux, ou à l'apparition de certains processus redox impliquant le complexe Fe Inhibiteur sur les sites actifs de l'acier (Kumar, 2013 ; Yadav, 2012 ; De Souza, 2009). Les valeurs des pentes de Tafel varient également avec les concentrations de l'inhibiteur. Ces remarques indiquent que l'effet inhibiteur de L inclut certains changements dans le mécanisme des réactions de corrosion.
D'après les mesures de polarisation, l'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration de l'inhibiteur et atteint une valeur maximale de 83,83 % à $7{,}5\times10^{-5}$ M.

Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)
Les données expérimentales telles que la résistance de solution (***Rs***), la résistance de transfert de charge (***Rct***), les capacités double couche (***Cdl***), l'élément à phase constante (***CPE***), l'efficacité d'inhibition EI_R ***(%)*** et le taux de recouvrement (θ) trouvés à partir d'expériences SIE pour la corrosion de l'acier doux en l'absence et en présence de L à 298 K sont résumés dans le **tableau 4**. Les spectres d'impédance pour l'acier doux dans un milieu HCl 1 M sans et avec une concentration différente de L sont présentés comme Nyquist graphiques de la **figure 2**. Les résultats confirment que l'inhibiteur a réussi à inhiber la corrosion de la surface de l'acier au carbone (X48) (Mukhopadhyay, 2019). Dans le **tableau 4**, la valeur de la résistance au transfert de charge (***Rct***) augmentait avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur, montrant une couverture de surface substantielle par l'inhibiteur L grâce à une forte liaison à la surface du X48. En augmentant la concentration d'inhibiteur, les valeurs de ***Cdl*** ont eu tendance à diminuer, ce qui peut être dû à la diminution du constant diélectrique local et/ou à une augmentation de la profondeur de la double couche électrique (Yurt, 2004 ; Bedair, 2019 ; Morad, 1995; Mansfeld, 1981 ; Quraishi, 1996).



Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Fig. 2. Diagrammes de Nyquist de l'acier dans HCl 1M contenant différentes concentrations de L à 25°C.

C_{inh} (M)	R_s (Ω cm^2)	R_{ct} (Ω cm^2)	C_{dl} (µF cm^{-2})	*CPE*		IE_R (%)	θ
				n	Q (S^n Ω^{-1} cm^{-2})		
blanc	1,320	15,07	1223,0	0,783	279,2	-	-
10^{-6}	1,190	19,62	393,5	0,848	80,78	23,19	0,23
10^{-5}	0,950	24,59	342,3	0,859	70,64	38,71	0,39
$2{,}5\times10^{-5}$	1,140	31,34	264,1	0,865	50,83	51,91	0,52
5×10^{-5}	0,980	37,09	219,4	0,868	40,39	59,36	0,59
$7{,}5\times10^{-5}$	0,910	132,79	187,9	0,851	34,05	88,65	0,88

Table 4. Paramètres d'impédance électrochimique de l'acier dans HCl 1 M, sans et avec addition de différentes concentrations de L à 25 °C,

L'analyse des diagrammes d'impédance conduit à la recherche des schémas électriques équivalents susceptibles de traduire le comportement de l'interface métal /solution. Ainsi le circuit équivalent permettant la bonne description de ces types de diagrammes d'impédances est donné dans la **figure 3**. Ce circuit est constitué d'un élément à phase constante (CPE) en parallèle à une résistante correspondante à une résistance de transfert de charge (Rct), l'ensemble est en série avec une autre résistance de faible valeur correspondant à la résistance d'électrolyte ou solution (Rs).

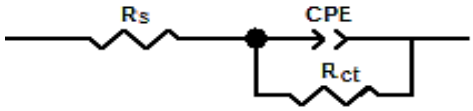
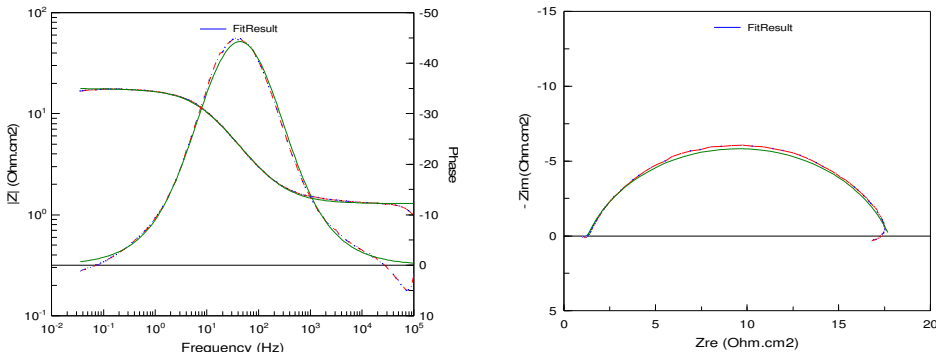


Fig.3. Circuit équivalent utilisé pour fitter les spectres d'impédance.

Un excellent ajustement paramétrique des spectres d'impédance expérimentaux toutes les concentrations ont été obtenues en utilisant ce modèle (**Figure 3**). Les expérimentaux et simulés sont bien corrélés. Les diagrammes de Nyquist et Bode pour la concentration optimale $7{,}5\times10^{-5}$ M de L sont présentés sur la **figure 4**.

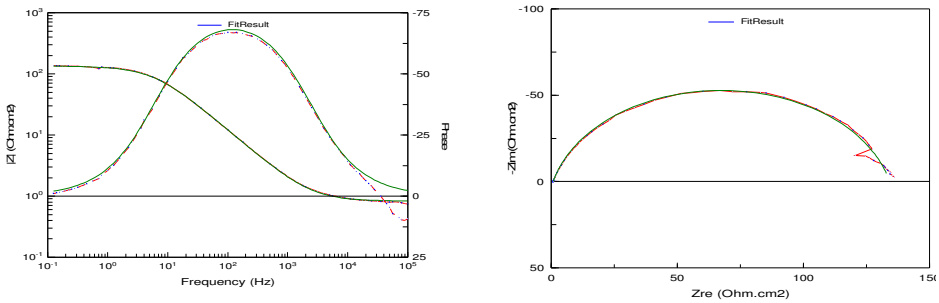
HCl



L

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

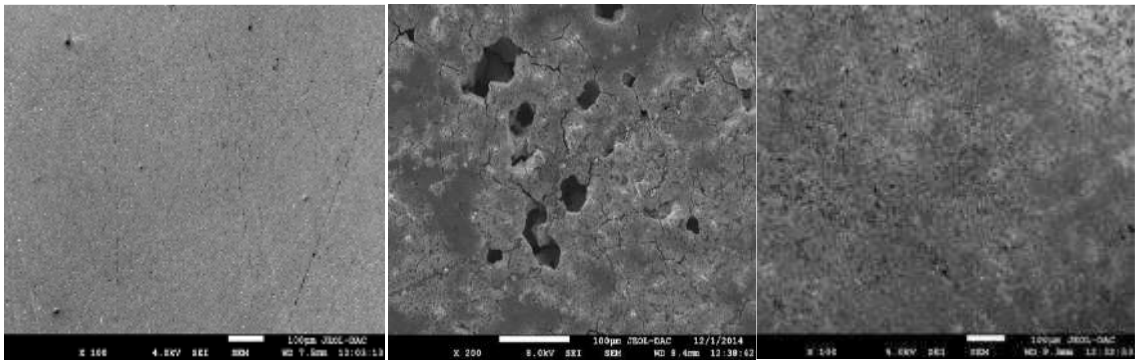


(b) (a)

Fig.4. Diagrammes d'impédance pour l'acier dans HCl 1M + 7,5×10^{-5} M de L : (A) diagramme de Nyquist et (B) diagramme de Bode; (…..) Résultat expérimental; (—) Résultat ajustement.

Caractérisation des surfaces

Afin de pouvoir déterminer l'état de surface de l'acier en absence et en présence d'inhibiteur L après 24h d'immersion dans le milieu corrosif. Nous avons effectué des observations systématiques des échantillons analysés en comparant l'état de surface entre l'échantillon qui n'a subi aucune attaque (**Figure 5.a**) et ceux traités (**Figure 5.b, c**).En effet, l'image de la surface de l'acier après 24 h d'immersion à 25° C dans HCl 1M seul (**Figure 5.b**) a été attaquée. Ceci montre clairement que l'acier a subi une corrosion en absence de l'inhibiteur. Par contre, en présence de L, l'image de la surface de l'acier immergé pendant 24 h en milieu HCl 1 M à 25°C (**Figure 5.c**) dévoile que le métal est recouvert d'une épaisse couche traduisant la présence d'un produit organique. Cette observation montre que l'inhibition est due à la formation d'un dépôt adhérent, stable et insoluble protégeant ainsi la surface de l'acier face aux agressions du milieu corrosif (Mouray, 2013 ; Mouray, 2015; Hameed, 2011).
Les résultats obtenus de l'AFM sont en très bon accord avec les résultats SEM (MEB).



(a) (b) (c)

Fig. 5. Micrographie (MEB) de la surface de l'acier après 24 h d'immersion à 25°C dans: 7,5×10^{-5} M de L + HCl 1M.

Les informations quantitatives sur la rugosité de surface de X48 en l'absence et en présence d'inhibiteur ne sont pas fournies par micrographie SEM. Par conséquent, l'AFM a été utilisée pour une étude plus approfondie de la morphologie de surface sur la surface de l'acier au

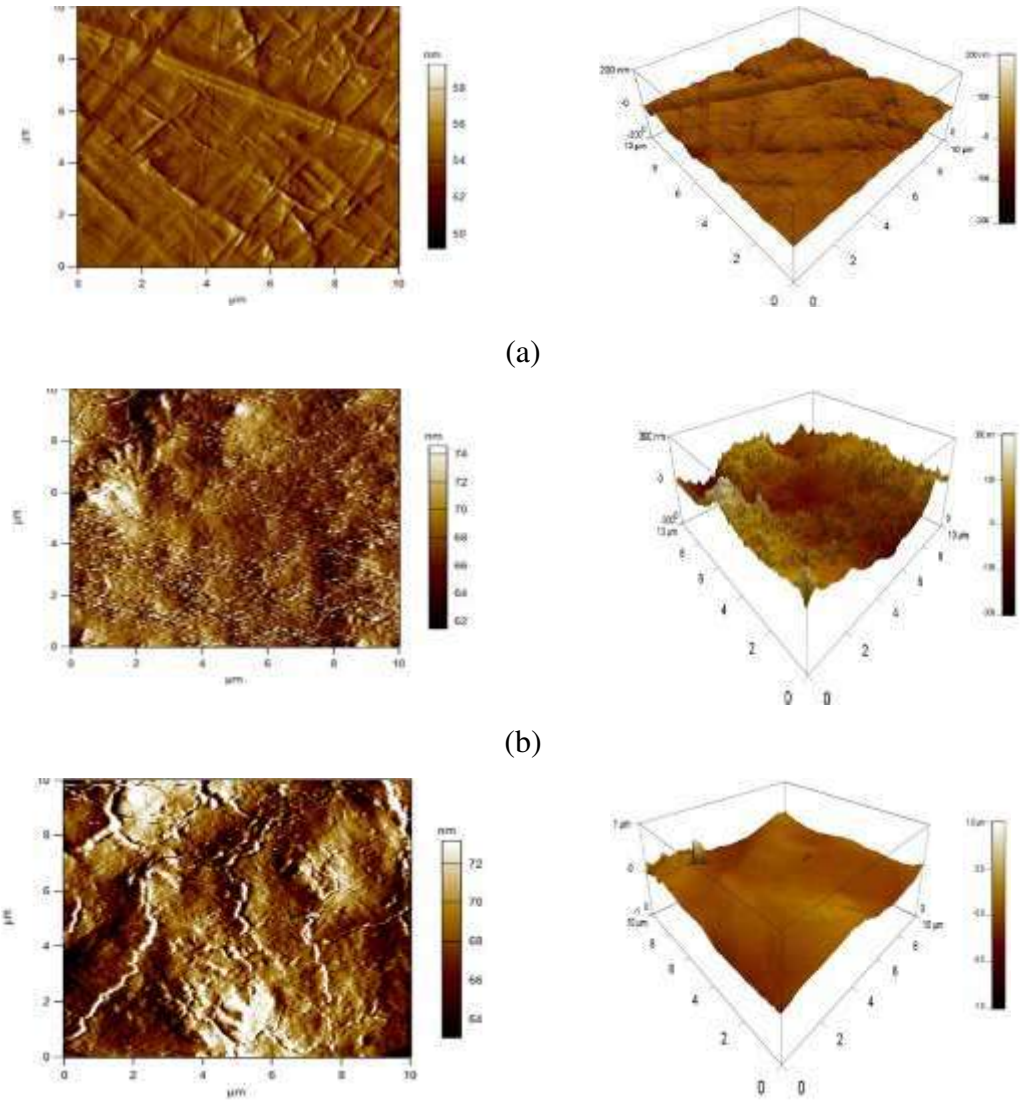
Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

carbone X48. La **figure 6a-c** montre les différentes images 2D et 3D de X48 dans différentes conditions. La **figure 6.a** montre que la rugosité de surface du X48 avant immersion est de 11,681 nm, mais la **figure 6b** montre la surface de l'acier corrodée avec une rugosité de surface de 124 332 nm. La rugosité de surface plus élevée de X48 exposée à une solution blanche montre une structure bosselée avec un grand nombre de vicissitudes dues à l'attaque acide. À partir de la **figure 6c,** on peut voir que lors de l'ajout d'inhibiteur dans une solution acide, la morphologie de surface de X48 a changé en raison de la création d'un film protecteur adsorbé (Mouray, 2015; Hameed, 2011).

, ce qui peut être compris par une diminution des irrégularités de surface moyennes à partir de 74,431 nm.

Les résultats obtenus de l'AFM sont en très bon accord avec les résultats SEM (MEB).

(I) **(II)**



(a)

(b)

(c)

Fig. 6. Micrographie (AFM) de la surface de l'acier après 24 h d'immersion à 25°C dans : $7{,}5\times10^{-5}$ M de L + HCl 1M.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

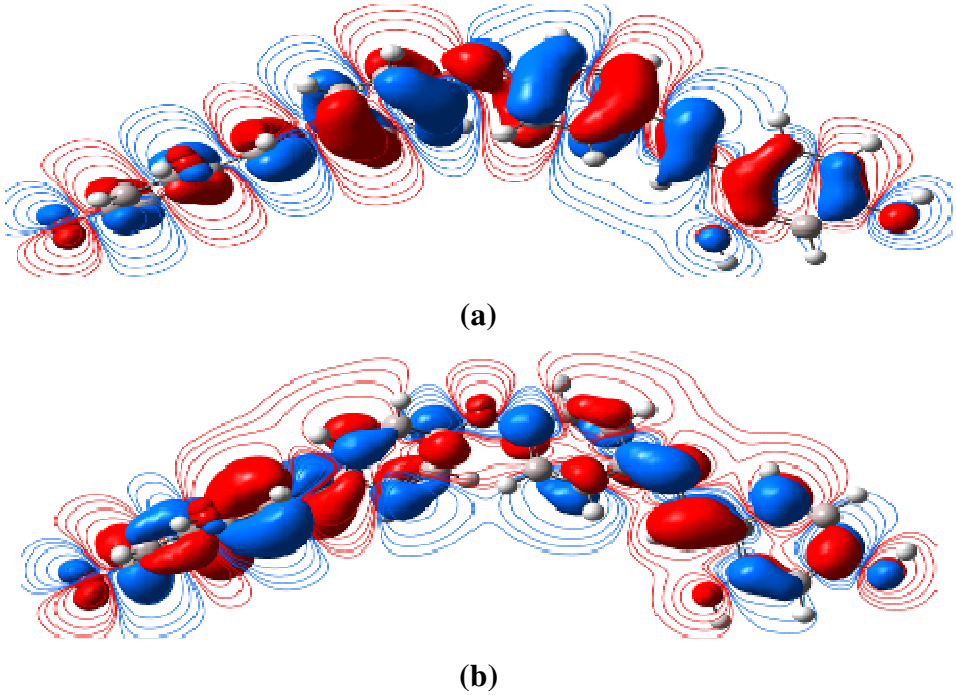
Etude théoriques

Calculs de DFT

La théorie fonctionnelle de la densité est certainement l'approche la plus largement utilisée pour la conception et le développement d'inhibiteurs organiques dans le domaine de la corrosion. Il est important de noter que cette méthode de calcul est devenue très populaire dans l'étude de la corrélation entre la structure moléculaire et l'effet d'inhibition de la corrosion (Bedair, 2019; Daoud, 2014). Les interactions de la molécule inhibitrice sur la surface métallique peuvent être impliquées dans l'application de la théorie de l'orbitale moléculaire frontière. Selon cette approche, la réactivité chimique des espèces réactives est principalement liée aux orbitales moléculaires frontières (OMFs). L'étude de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO) et de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) est très importante dans la prédiction de la réactivité chimique des molécules. Les distributions de densité orbitale moléculaire frontière ont été présentées à la **figure 7**. Les paramètres chimiques quantiques de l'inhibiteur L examiné obtenus par DFT tels que l'énergie de la plus haute orbite moléculaire occupée (E_{HOMO}), l'énergie de la plus basse orbite moléculaire inoccupée (E_{LUMO}), l'énergie de gap ($\Delta Egap= E_{LUMO}-E_{HOMO}$) et le moment dipolaire (μ) ont été résumés dans le **tableau 5**. L'HOMO s'est principalement dispersé autour des atomes d'oxygène, d'azote et de benzène, tandis que le LUMO était principalement localisé autour des atomes d'azote et de benzène. Ainsi, les noyaux benzéniques et les atomes N ont agi comme les centres actifs pour donner des électrons à l'orbitale d vide de Fe pour former des liaisons de coordination (Saha, 2018). La valeur plus élevée de E_{HOMO} indique une tendance de la molécule à donner des électrons à des molécules accepteurs appropriées avec une faible énergie orbitale moléculaire. Ainsi, les composés inhibiteurs ayant une valeur E_{HOMO} plus élevée aident à une meilleure adsorption et agissent comme des bons inhibiteurs. Inversement, l'énergie LUMO (E_{LUMO}) indique la capacité d'acceptation d'électrons de la molécule, plus sa valeur est faible, plus la compétence d'acceptation d'électrons est élevée. Comme le montre le **tableau 5**, E_{HOMO} = -6,35 eV et E_{LUMO} = -0,61 eV, qui sont en bonne corrélation entre l'énergie des orbitales moléculaires frontières (OMFs) et l'efficacité d'inhibition. L'écart énergétique LUMO-HOMO (ΔEgap) est un paramètre fondamental largement utilisé pour décrire la réactivité chimique des molécules inhibitrices à travers l'adsorption sur la surface de l'acier. De cette façon, une faible valeur de ΔEgap est facile à provoquer de fortes modifications chimiques à l'interface de l'inhibiteur et de l'acier, ainsi l'adsorption de la molécule sur la surface du métal est beaucoup plus facile (Daoud, 2015). D'après nos résultats actuels, il était clair que la forme protonée de L (ΔEgap = 0,29 eV) pouvait fortement s'adsorber sur la surface métallique que la forme neutre (ΔEgap = 5,74 eV). Un autre facteur électronique important pris en compte dans l'étude d'inhibition de la corrosion est le moment dipolaire (μ). Le moment dipolaire représente la distribution non uniforme des charges sur les différents atomes d'une molécule, qui est utilisée dans l'estimation de la force des interactions intermoléculaires. Une valeur élevée de μ peut augmenter l'adsorption de l'inhibiteur par la force électronique (Daoud, 2015). Dans la présente étude (**tableau 5**), L a une valeur assez élevée de μ (3,65 D) par rapport au moment dipolaire de H_2O (1,88 Debye), ce qui montre de fortes interactions dipôle-dipôle entre les molécules inhibitrices et la surface métallique.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760



(a)

(b)

Fig. 7: Distributions de densité orbitale moléculaire frontière de l'inhibiteur L : HOMO (a) et LUMO (b) calculées au niveau B3LYP/6-31G (d,p).

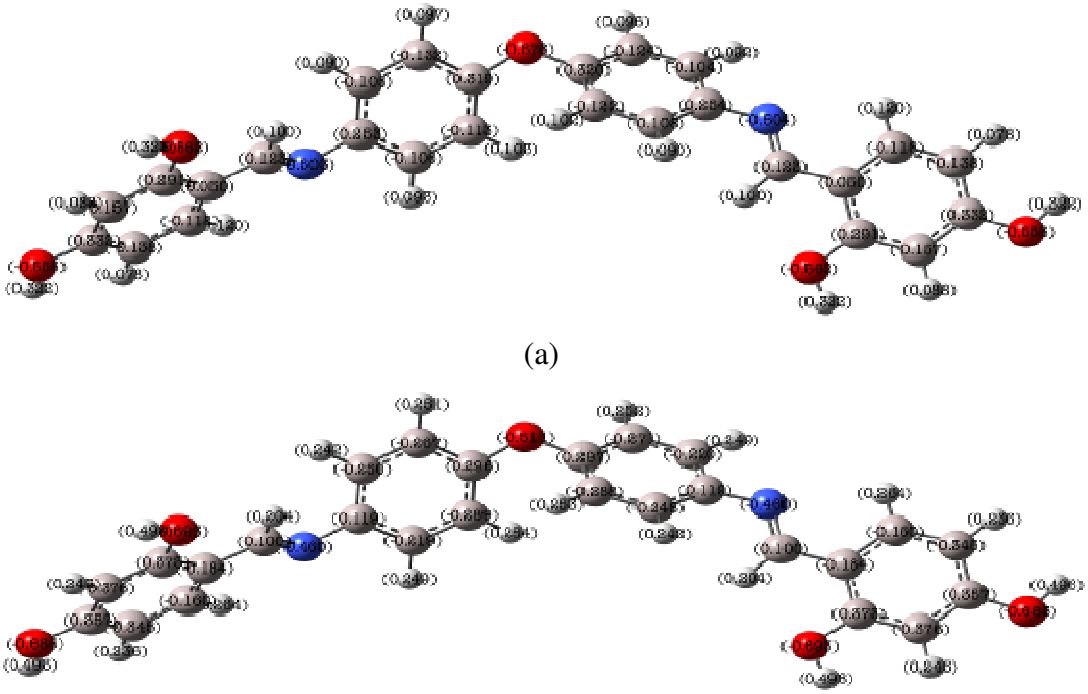
Quantum parameters	**L^1**	**H_2L^1**
E_{HOMO} (eV)	-6.35	-2.69
E_{LUMO} (eV)	-0.61	-2.34
ΔE (E_{LUMO}– E_{HOMO}) (eV)	5,74	0.35
Dipole moment μ (D)	3.65	2.64

Table 5. Paramètres chimiques quantiques du composé de base de Schiff calculés à l'aide de la méthode DFT à l'ensemble de base B3LYP/6-31G (d, p).

Il ressort clairement de la **figure 8** que les charges de Mulliken pour le composé examiné montrent que les centres électronégatifs dans les molécules sont principalement situés autour des hétéroatomes (atomes d'oxygène et d'azote) et de certains atomes de cycles benzéniques. Ces sites avec un nuage d'électrons amélioré donnent des électrons aux atomes métalliques par le processus d'adsorption. L'étude des orbitales de liaison naturelle (NBO) offre une approche importante pour étudier l'attachement intra et intermoléculaire et l'interaction entre les liaisons (Snehalatha, 2009). Pour étudier les interactions entre les orbitales solides d'un sous-système et les orbitales vacantes d'un autre système, les valeurs NBO sont calculées et présentées sur la **figure 8**.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760



(a)

(b)

Fig. 8. Structure optimisée de l'inhibiteur L avec des charges de Mulliken (a) et des charges NBO (b) calculées au niveau B3LYP/6-31 G (d,p).

Les atomes d'azote et d'oxygène, ainsi que certains atomes de carbone des cycles benzéniques de L ont les charges négatives, qui sont les positions les plus préférées pour se lier à la surface de l'acier doux par l'apport d'électrons. Cependant, certains autres atomes de carbone (charges positives) peuvent recevoir les électrons du métal.

Le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) est lié à la densité électronique et est un facteur très approprié pour comprendre les positions pour l'attaque électrophile et les réactions nucléophiles. Le contour et la surface de densité électronique totale cartographiée avec le potentiel électrostatique moléculaire (MEP) de L sont présentés à la **figure 9**. Les zones négatives (rouges) du MEP sont liées à la réactivité nucléophile et les zones positives (bleues) à la réactivité électrophile. Il est clair que les régions les plus riches en électrons sont principalement situées à proximité des hétéroatomes et des doubles liaisons conjuguées. Comme remarqué, le peu favorise la formation d'un chélate à la surface de l'acier au carbone X48 en transférant des électrons des groupes benzène à l'orbitale d de l'atome de fer et en formant une liaison covalente coordonnée par adsorption chimique. De cette façon, l'acier agissant comme un électrophile est susceptible d'attirer les sites chargés négativement de la molécule inhibitrice, et les centres nucléophiles des molécules inhibitrices sont normalement des hétéroatomes avec des électrons pairs libres, des groupes électronégatifs fonctionnels et des électrons π dans le double bande conjugué qui sont facilement disponibles pour former des liaisons chimiques.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

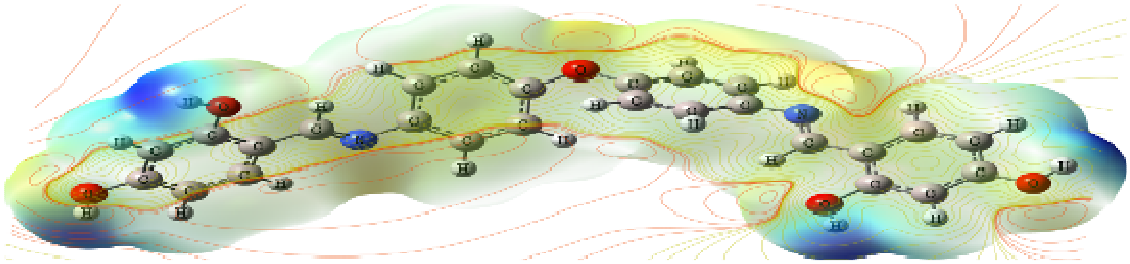


Fig.9. Carte de contour du potentiel électrostatique moléculaire (MEP) calculé au niveau B3LYP/6-31G (d,p) pour le composé L

Simulations de dynamique moléculaire (MDS)

Des simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées pour étudier le comportement d'adsorption de l'inhibiteur L sur la surface Fe (1 1 0). Parmi les trois types de surface de fer; Fe (1 1 0), Fe (1 1 1) et Fe (1 0 0), les deux derniers ont des structures relativement ouvertes tandis que la surface Fe (1 1 0) a une forme plus stable avec une densité tassée (Boutouil, 2020 ; Khaled, 2008). L'énergie totale, l'énergie de Vander Waals, l'énergie totale moyenne, l'énergie électrostatique et l'énergie intermoléculaire pour les systèmes L-Fe (1 1 0) sont calculées par le module localisateur d'adsorption et données dans la **figure 10**. L'énergie totale est définie comme la somme des énergies des molécules adsorbées, à savoir l'énergie d'adsorption rigide et l'énergie de déformation. Dans cette étude, l'énergie d'adsorption (kcal mol^{-1}) montre l'énergie libérée (ou nécessaire) lorsque les molécules relâchées de l'inhibiteur sont adsorbées sur la surface métallique. Le contact entre les molécules inhibitrices (L) et la surface du fer, ainsi que la meilleure configuration d'adsorption pour ce composé est montré dans la **figure 11**, et les paramètres de simulation sont montrés dans le **tableau 6**. Une grande valeur négative de l'énergie d'interaction indique que l'interaction entre les molécules inhibitrices et la surface de Fe est physiquement puissant. Il est clair que le système L-Fe a une grande énergie d'interaction négative (-349,08 kcal mol-1). De plus, il est important de noter que l'aptitude à l'adsorption sur la surface Fe des molécules inhibitrices peut être prévue par l'énergie de liaison répertoriée dans le **tableau 6**. L'énergie de liaison du système d'adsorption (L-Fe) est de 349,08 kcal mol-1, montrant que ce système d'adsorption est le très stable, et a une efficacité inhibitrice élevée. Selon l'étude de la chimie quantique, les atomes d'oxygène et d'azote des molécules testées peuvent donner des électrons à l'orbitale de fer "d" inoccupée pour former des liaisons de coordination tandis que l'orbitale des cycles aromatiques peut accepter des électrons de l'orbitale de fer "d" à former des liens de coordination.

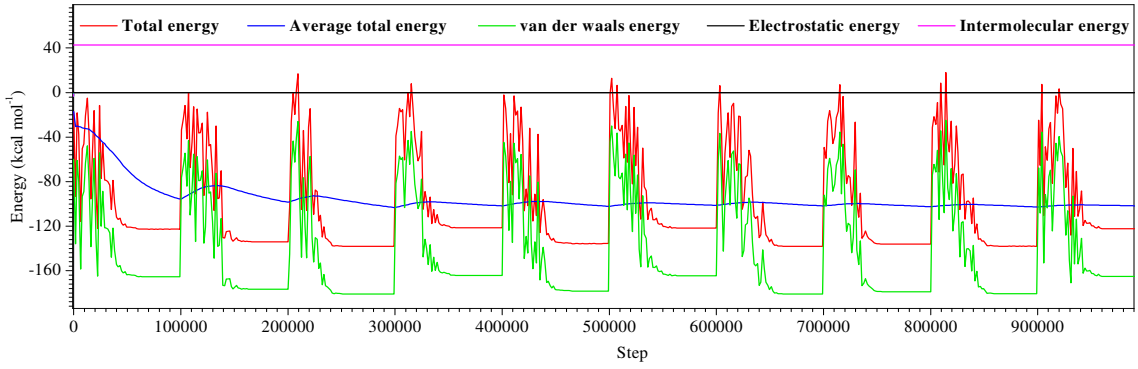


Fig. 10. Distribution d'énergie au cours du processus d'optimisation du système inhibiteur/Fe (1 1 0) pour L.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

System	Énergie d'intéraction (kcal mol^{-1})	Énergie d'adsorption rigide (kcal mol^{-1})	Énergie de déformation (kcal mol^{-1})	Énergie de liaison (kcal mol^{-1})
L - Fe (1 1 0)	-349.08	-236.96	-112.12	349.08

Table 6. Les descripteurs obtenus à partir de calculs de dynamique moléculaire de L sur la surface de Fe (1 1 0).

Il est clair a partir de la **figure 11** que les molécules inhibitrices s'adsorbent sur la surface de Fe (1 1 0) avec pratiquement un style parallèle entre la structure moléculaire rigide et la surface métallique, vérifiant le grand contact entre la molécule inhibitrice et les atomes de Fe en créant une protection film sur la zone Fe (1 1 0).

Vue de dessus vue de côté

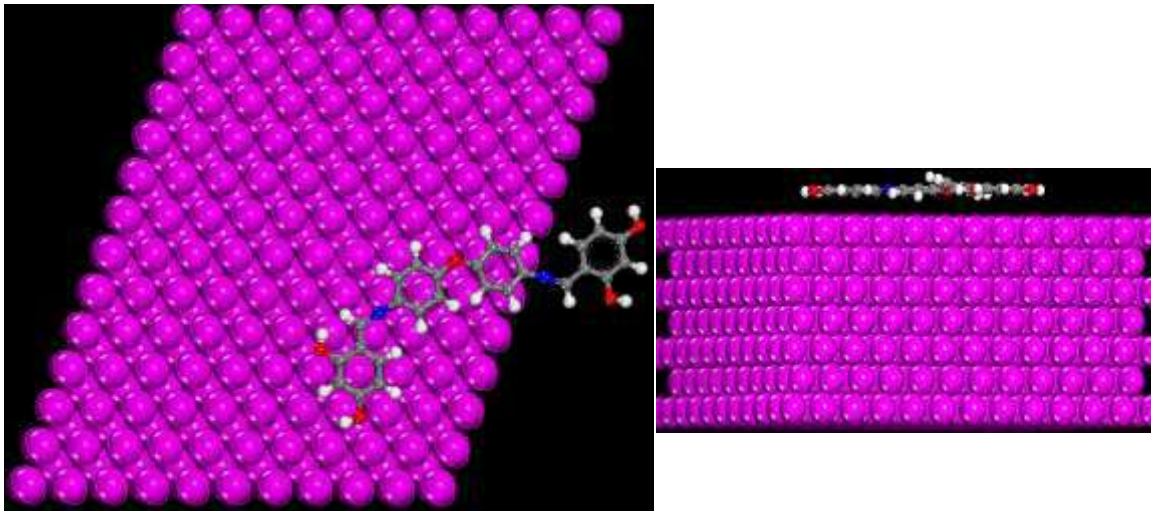


Fig.11. Configurations d'équilibre de l'adsorption effectuées pour l'inhibiteur L sur la surface Fe (110) obtenues à partir des simulations de dynamique moléculaire

Conclusion:

Les résultats obtenus nous ont permis de conclure :

- Des travaux effectués sur la base de Schiff (L) ont révélé qu'elle agit comme un bon inhibiteur de corrosion Son pouvoir inhibiteur augmente avec l'augmentation de la concentration et atteint une valeur maximale de 92,19 % (gravimétrique), 83,83 % (courbes de polarisation) et à partir de 88,65 % (SIE) à $7{,}5\times10^{-5}$ M.
- Les courbes de polarisation potentiodynamique montrent que le composé d'essai est un inhibiteur de type mixte avec une inhibition principalement cathodique à des concentrations plus élevées.
- Le taux de corrosion diminue lorsque la concentration d'inhibiteur augmente.
- Les diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique se présentent sous la forme d'une boucle capacitive individuelle. L'ajout de cet inhibiteur en milieu HCl 1 M augmente la résistance au transfert de charge, alors qu'il diminue la capacité de la

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

double couche. Ce résultat peut être attribué à l'augmentation de l'épaisseur de la double couche électrique.

- ☞ La comparaison des résultats obtenus par les méthodes utilisées : pondération et électrochimie montre une concordance satisfaisante de ces résultats.
- ☞ L'étude de la morphologie de la surface de l'acier au carbone X48 en l'absence et en présence de l'inhibiteur par microscopie électronique à balayage (MEB) et microscopie à force atomique (AFM) montre la présence d'une couche protectrice et adhérente sur la surface métallique , ce qui limite la pénétration de l'électrolyte.
- ☞ Les calculs théoriques sont en bon accord avec les résultats expérimentaux ; ils montrent que ces dérivés hétérocycliques ont des structures moléculaires intéressantes pour inhiber le processus corrosif.

References:

Ahamad I,, Prasad R,, Quraishi M,A,, (2010), *Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media*, Corrosion Science **52(4):** 1472–1481.

Avci G,, (2008), *Inhibitor effect of N,N-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5 M HCl,* Materials Chemistry and Physics **112:** 234–238.

Averseng F,, Lacroix P,G,, Malfant I,, Perisse N,, Lepetit C,, Nakatani K,, (2001), *Enhanced second harmonic generation on passing from a mono- to dicopper(II) bis(salicylaldiminato) Schiff base complex*, Inorganic Chemistry **40** : 3797-3804.

Bedair M,A,, Soliman S,A,, Hegazy M,A,, Obot I,B,, Ahmed A,S,, (2019), *Empirical and theoretical investigations on the corrosion inhibition characteristics of mild steel by three new Schiff base derivatives*. Journal of Adhesion Science and Technology **33(11):** 1139-1168.

Bentiss F,, Jama C,, Mernari B,, El Attari H,, El Kadi L,, Lebrini M,, Traisnel M,, Lagrene M,, (2009), *Corrosion control of mild steel using 3,5-bis(4-methoxyphenyl)-4-amino-1,2,4- triazole in normal hydrochloric acid medium*, Corrosion Science **51:** 1628–1635.

Boutouil A,, Elazhary I,, Laamari M,R,, Ben El Ayouchia H,, Anane H,, El Haddad M,, Stiriba S,E,, (2020), *An exploration of corrosion inhibition of mild steel in sulphuric acid solution through experimental study and Monte Carlo simulations*. Journal of Adhesion Science and Technology **34(5):** 549-578.

Chafai N,, Chafaa S,, Benbouguerra K,, Daoud D,, Hellal A,, Mehri M,, (2017), *Synthesis, characterization and the inhibition activity of a new α-aminophosphonic derivative on the corrosion of XC48 carbon steel in 0.5 M H_2SO_4: Experimental and theoretical studies*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers **70:** 331–344.

Daoud D,, Douadi T,, Hamani H,, Chafaa S,, Al-Noaimi M,, (2015), *Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: Experimental and computational study.* Corrosion Science **94:** 21-37**.**

Daoud D,, Douadi T,, Issaadi S,, Chafaa S,, (2014), *Adsorption and corrosion inhibition of new synthesized thiophene Schiff base on mild steel X52 in HCl and H_2SO_4 solutions.* Corrosion Science **79:** 50–58.

De Souza F, S,, Spinelli A,, (2009), *Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel,* Corrosion Science **51(3):** 642–649.

Dennington R,, Keith T,, Millam J,, (2007), GaussView, Version 4.1.2, Semichem, Inc., Shawnee Mission, KS.

Frisch M,J,, Trucks G,W,, Schlegel H,B,, Scuseria G,E,, Robb M,A,, Cheeseman J,R,, Scalmani G,, Barone V,, Petersson G,A,, Nakatsuji H,, Li X,, Caricato M,, Marenich A,, Bloino J,, Janesko B,G,, Gomperts R,, Mennucci B,, Hratchian H,P,, Ortiz J,V,, Izmaylov A,F,, Sonnenberg J,L,, Williams-Young D,, Ding F,, Lipparini F,, Egidi F,, Goings J,, Peng B,, Petrone A,, Henderson T,, Ranasinghe D,, Zakrzewski V,G,, Gao J,, Rega N,, Zheng G,, Liang W,, Hada M,, Ehara M,, Toyota K,, Fukuda R,, Hasegawa J,, Ishida M,, Nakajima T,, Honda Y,, Kitao O,, Nakai H,, Vreven T,, Throssell K,, Montgomery J,A,Jr,, Peralta J,E,, Ogliaro F,, Bearpark M,, Heyd J,J,, Brothers E,, Kudin K,N,, Staroverov V,N,, Keith T,, Kobayashi R,, Normand J,, Raghavachari K,, Rendell A,, Burant J,C,, Iyengar S,S,, Tomasi J,, Cossi M,, Millam J,M,, Klene M,, Adamo C,, Cammi R,, Ochterski J,W,, Martin R,L,,

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Morokuma K,, Farkas O,, Foresman J,B,, Fox D,J,, (2016), Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., Wallingford CT .

Gece G,, (2008), *The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies*, Corrosion Science **50(11):** 2981–2992.

Gili P,, Martin Reyes M, G,, Martin Zarza P,, Machado I, L, F,, Guedes da Silva M, F, C,, Lemos M, A , N, D, A,, Pombeiro A, J, L,, (1997), *Complexes of Mn(II) and Mn(III) with the Schiff base N-[2-(3-Ethylindole)]pyridoxaldimine. Electrochemical Study of these complexes and related Ni(II) and Cu(II) and Fe(III) Complexes,* Inorganic Chemistry Acta. **255**: 279-288.

Goulart C, M,, Esteves-Souza A,, Martinez-Huitle C,A,, Rodrigues C,J,F,, Maciel M, A, M,, Echevarria A,, (2013), *Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors,* Corrosion Science **67 :** 281–291.

Hamani H,, Douadi T,, Al-Noaimi M,, Issaadi S,, Daoud D,, Chafaa S, (2014), *Electrochemical and quantum chemical studies of some azomethine compounds as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid,* Corrosion Science **88:** 234–245.

Hameed R, S, A,, (2011), *Aminolysis of polyethylene terephthalate waste as corrosion inhibitor for carbon steel in HCl corrosive medium.* Advances in Applied Science Research **2:** 483–499.

Issaadi S,, Douadi T,, Chafaa S,, (2014), *Adsorption and inhibitive properties of a new heterocyclic furan Schiff base on corrosion of copper in HCl 1 M: experimental and theoretical investigation*, Applied surface science **316:** 582–589.

Khaled K,F,, (2008), *Molecular simulation, quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of carbon steel by triazoles.* Electrochimca Acta. **53:** 3484–3492.

Kumar S,H,, Karthikeyan S,, (2013), *Torsemide and furosemide as green inhibitors for the corrosion of mild steel in hydrochloric acid medium.* Industrial & Engineering Chemistry Research **52:** 7457–7469.

Lee C,, Yang W,, Parr R,G,, (1988), *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*. Physical Review B **37:** 785–789.

Mallaiya K,, Subramaniam R,, Srikandan S,S,, Gowri S,, Rajasekaran N,, Selvaraj A,, (2011), *Electrochemical characterization of the protective film formed by the unsymmetrical Schiff's base on the mild steel surface in acid media*, Electrochimca Acta **56(11):** 3857–3863.

Mansfeld F,, (1981), *Recording and analysis of AC impedance data for corrosion studies,* Corrosion. **37:** 301–307.

Materials Studio, version 7.0, Accelrys Inc., San Diego, USA, 2013.

Menaka R,, Subhashini S,, (2016), *Chitosan Schiff base as eco-friendly inhibitor for mild steel corrosion in 1 M HCl,* Journal of Adhesion Science and Technology **30(15):** 1622-1640.

Morad M,, Morvan J,, Pagetti J,, (1995), *Proceedings of the eighth European symposium on corrosion inhibitors (8SEIC),* Sez V, Suppl. N 10, Annali dell' Universitàdi Ferrara, NS, p. 159.

Mourya P,, Banerjee S,, Singh M,M,, (2013), *Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric and sulphuric acid media using a thiosemicarbazone derivative.* Industrial & Engineering Chemistry Research **52:** 12733–12747.

Mourya P,, Banerjee S,, Singh M,M., (2014), *Corrosion Inhibition of Mild Steel in Acidic Solution by Tagetes erecta (Marigold Flower) Extract as a Green Inhibitor,* Corrosion Science **85**: 352–363.

Mourya P,, Singh P,, Tewari A,K,, Rastogi R,B,, Singh M,M,, (2015), *Relationship between structure and inhibition behaviour of quinolinium salts for mild steel corrosion: Experimental and theoretical approach.* Corrosion Science **95:** 71–87.

Mukhopadhyay A,, Barman T,K,, Sahoo P,, (2019), *Corrosion Resistance of Electroless Ni-B-W-Mo Coatings Using Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Portugaliae Electrochimica Acta **37(3):** 193–203.

Negma N, A,, Kandile N,G,, Badr E,A,, Mohammed M,A,, (2012), *Gravimetric and Electrochemical Evaluation of Environmentally Friendly Nonionic Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in 1 M HCl,* Corrosion Science. **65**: 94–103.

Obot I,B,, Obi-Egbedi N,O,, (2010), *Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: experimental and theoretical investigation*, Corrosion Science. **52:** 198–204.

Olasunkanmi L,O,, Obot I,B,, Kabanda M,M,, Ebenso E,E,, (2015), *Some quinoxalin-6-yl derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid: experimental and theoretical studies,* Journal of Chemical Physics **119:** 16004–16019.

Petersson G,A,, Bennett A,, Tensfeldt T,G,, Al-Laham M, A,, Shirley W, A,, (1988), *A complete basis set model chemistry. I. The total energies of closed-shell atoms and hydrides of the first-row elements*. Journal of Chemical Physics **89:** 2193–2218.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Quraishi M,A,, Wajid Khan M,A,, Ajmal M,, Muralidharan S,, Venkatakrishna Iyer S,, (1996), *Influence of substituted benzothiazoles on corrosion in acid solution.* Journal of Applied Electrochemistry **26:** 1253–1258.

Rikkouh R,A,, Douadi T,, Hamani H,, Al-Noaimi M,, Chafaa S,,. (2020), *Inhibition effect of 4,4'-thio bisfN-[(E)-phenol- 3-ylmethylidene] anilineg on the corrosion of mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow.* Journal of Adhesion Science and Technology **34(13):** 1454–1479.

Rochdi A,, Kassou O,, Dkhireche N,, Touir R,, El Bakri M,, Ebn Touhami M,, Sfaira M,, Mernari B,, Hammouti B,, (2014), *Inhibitive properties of 2,5-bis(n-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazole and biocide on corrosion, biocorrosion and scaling controls of brass in simulated cooling water,* Corrosion Science **80 :** 442–452.

Saha S,Kr,, Murmu M,, Murmu N,C,, Obot I,B,, Banerjee P,, (2018), *Molecular level insights for the corrosion inhibition effectiveness of three amine derivatives on the carbon steel surface in the adverse medium: A combined density functional theory and molecular dynamics simulation study.* Surfaces and Interfaces. **10:** 65–73.

Snehalatha M,, Ravikumar C,, Hubert Joe I,, Sekar N,, Jayakumar V,S,, (2009), *Spectroscopic analysis and DFT calculations of a food additive Carmoisine*. Spectrochimca Acta A **72:** 654–662.

Torres V,V,, Rayol V,A,, Magalhães M,, Viana G,M,, Aguiar L,C,S,, Machado S,P,, Orofino H,, D'Elia E,, (2014), *Study of thioureas derivatives synthesized from a green route as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution*, Corrosion Science **79:** 108–118.

Xie S,, Liu Z,, Han G,, Li W,, Liu J,, Chen Z,, (2015), *Molecular dynamics simulation of inhibition mechanism of 3,5-dibromo salicylaldehyde Schiff's base.* Computational and Theoretical Chemistry **1063:** 50–62.

Yadav D,K,, Quraishi M,A,, (2012), *Electrochemical investigation of substituted pyranopyrazoles adsorption on mild steel in acid solution.* Industrial & Engineering Chemistry Research **51:** 8194–8210.

Yesudass S,, Olasunkanmi L,O,, Bahadur I,, Kabanda M, M,, Obot I,B,, Ebenso E, E,, (2016), *Experimental and theoretical studies on some selected ionic liquids with different cations/anions as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium.* Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers **64:** 252–268.

Yurt A,, Balabanb A,, Kandemira S,U,, Bereket G,, Erk B,, (2004), *Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel,* Materials Chemistry and Physics **85:** 420–426.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

First principles study of zinc-blende and rocksalt phases of InP

Sassi Aouadi

Radiation and Matter Physics Laboratory, Matter Sciences Department, Mohamed Cherif Messaadia University, P.O. Box 1553, Souk-Ahras 41000, Algeria. E-mail aouadi_sdz@yahoo.fr

Placida Rodriguez-Hernandez

MALTA Consolider Team, Departamento de Física Fundamental II, and Instituto de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, La Laguna E-38205, Tenerife, Spain. E-mail plrguez@ull.es

Alfonso Muñoz

MALTA Consolider Team, Departamento de Física Fundamental II, and Instituto de Materiales y Nanotecnología, Universidad de La Laguna, La Laguna E-38205, Tenerife, Spain. E-mail amunozgm@gmail.com

Kamel Kassali

Laboratory Optoelectronics & Composants, Physics department, Ferhat Abbes University, Setif 19000, Algeria. E-mail kassalidz@yahoo.fr

Khaled Bouamama

Laboratory Optoelectronics & Composants, Physics department, Ferhat Abbes University, Setif 19000, Algeria. E-mail khaled_bouamama@yahoo.fr

Abstract

We have performed first principles calculations of the structural, electronic, elastic and dynamical properties of indium phosphide (InP) in the zinc blende and the rocksalt structures, using a plane-wave pseudopotentiel method within the density functional theory (DFT) with the local density approximation (LDA). A linear-response approach of the density functional perturbation theory (DFPT) is used to calculate the phonon dispersion curves, the elastic

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

constants, Born effective charge etc. Our computed results agree well with the theoretical and the experimental data when available, in other case they can be considered as predictions.

Key words : III-V compound; Elastic constants; High frequency constant; Born effective charges; Grüneisen parameter.

Introduction

The knowledge of the physical properties of crystalline materials plays a vital role in developing new technologies. In particular the III-V materials have attracted much attention because of their specific optical properties are expected to be applied to light emitting diodes [1-3], photodetectors [4,5] and lasers [6-8]. InP is a III-V compound semiconductor with great potential for use in infrared lasers and other optical devices. It is suited for applications combining optoelectronics with high-speed electronics [9,10]. For example, it is used as a substrate for high speed electrical and optoelectronic devices like high frequency field effect transistors [11,12] and resonant interband tunnelling diodes [13]. However, the most important advantages of indium phosphide is its potential for the fabrication of very small devices [9]. That is why the structural, electronic and other properties of InP have been of interest for both experimentalists and theoreticians [14-16].

InP has the zinc blende structure (ZB) at ambient conditions [17,18]. A high pressure transition in InP was first observed by Minomura and and Drickamer (1962) [19], who found a transition to a metallic phase around 13 GPa. Jamieson (1963) [20] showed by diffraction measurements that this phase had the rocksalt (RS) structure. Using the laboratory source ADX techniques with position sensitive detector Menoni and Spain (1987) [21] found the first transition at 10.8 GPa and confirmed the high pressure phase as having a site-ordered NaCl structure. A further diffraction study analysed the behaviour of InP on decreasing pressure [22]. Using ADX techniques, McMahon et al. (1993) [23] located the phase transition from ZB structure to RS structure at 9.8 GPa.

Although considerable progress has been made in the theoretical description of the structural and electronic properties of InP under pressure [24-28], many of their vibrational and elastic properties are still not well established. An accurate description of the structural, electronic, elastic and dynamical properties of InP under hydrostatic pressure in both phases,

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

can play an important role in determining some properties related with phase transition, electron-phonon interaction etc.

The aim of this work is to investigate the above properties by employing the pseudopotential method, the density functional theory and the density functional perturbation theory to study the linear response of this compound under pressure.

In this paper we report detailed calculations of the above properties InP in the ZB and RS phases at ambient and under hydrostatic pressure. In section 2, we briefly describe the method of calculation. In section 3, our results for the above properties are presented and compared with theoretical and experimental data when available. Finally conclusions are given in section 4.

Method of calculation

We have performed first-principles total-energy calculations using the pseudopotential method based on the density functional theory [29,30] (DFT), within the local density approximation (LDA). We employed Hartwigsen-Goedeker-Hutter pseudopotentials [31]. The exchange-correlation energy of electrons was described in the local density approximation with the Ceperley Alder prescription [32]. The calculations were carried out using the ABINIT [33] code. The Kohn-Sham single particle functions were expanded in a plane wave basis set. Self consistent solutions of the (K-S) equations were obtained by sampling the irreducible Brillouin zone with the special k-point method. Well converged results were obtained using a kinetic energy cutoff of 120 Ry and with a set of 12 k-special points for the ZB structure and 80 special points for the RS structure, respectively corresponding to $4\times4\times4$ and $8\times8\times8$ k-points mesh in the Monkhorst-Pack notation [34]. Having obtained self consistent solutions of the Kohn-Sham equations, phonon frequencies and elastic constants are obtained using the self-consistent density functional perturbation theory [35,36] (DFPT), which avoids the use of supercells and allows the calculation of the dynamical matrix at arbitrary q vectors. The DFPT allows also the calculation of the high frequency dielectric tensor $\varepsilon(\infty)$ and the Born effective tensor charges Z^B for each inequivalent atom in the unit cell. These quantities are necessary to compute the non-analytic part of the dynamical matrix. We ensure the convergence of the phonon frequencies to within 2-3 cm^{-1}.

Results and Discussions

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

A. Structural and electronic properties

To determine the structural properties, we calculated the total energy of the system as a function of the crystal volume. And the results are fitted with Murnaghan's equation of state [37]. From this fit, we have obtained the equilibrium lattice parameter (a_0), the bulk modulus (B_0) and the first pressure derivative of the bulk modulus (B_0') for InP in the ZB and the RS phases. These are given in table 1 and compared with other theoretical and experimental works when available. One can see that there is a good agreement between the experimental values and the present calculations.

structure		a(Å)	$B_0(GPa)$	B_0'
Zinc Blende	This work	5.833	70.041	4.466
	Ref [18]	5.838	72.060	4.863
	Ref [38]	5.861	71.600	4.800
	Ref [26]	5.838	71.000	4.780
	Ref [39]	5.729	74.000	4.480
	Ref [9]	5.860	-	-
	Experiment [39]	5.869	71.000	4.670
Rocksalt	This work	5.427	88.496	4.418
	Ref [40]	5.200	-	-

Table 1 : Calculated equilibrium lattice constant (a), bulk moduli (B_0) and first derivative of bulk moduli with pressure (B_0') for InP in zinc blende and rocksalt structures compared to other theoretical calculations and available experimental data.

We analyze our results of the calculated enthalpies as a function of pressure for InP in the ZB and the RS phases (see Figure 1). We found that the pressure induced phase transition from the ZB to a RS structure occurs at a transition pressure of 6.57 GPa, which is in reasonable good agreement with the available experimental data and other theoretical studies [24].

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

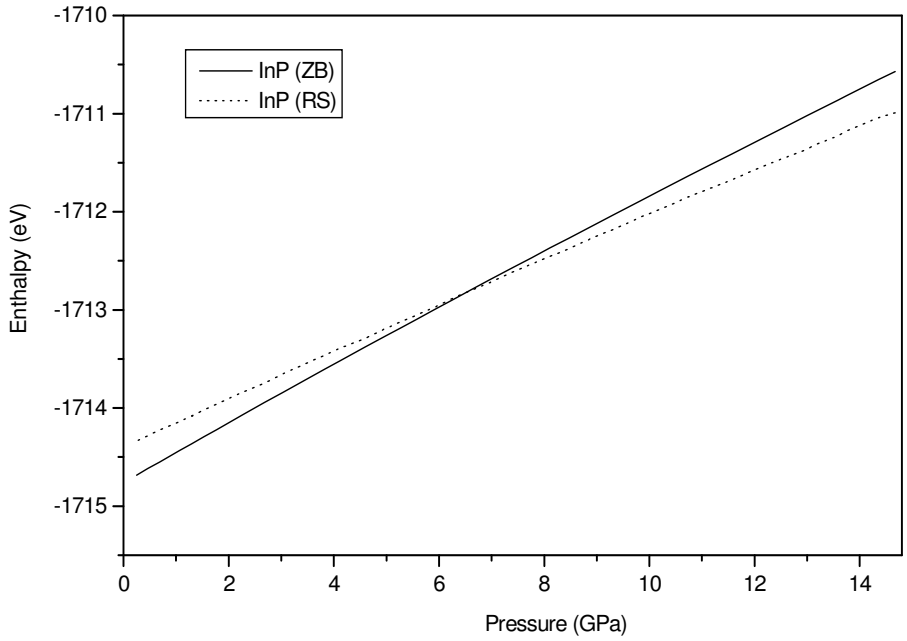


Fig 1 : Enthalpy versus pressure curves for the ZB and the RS phases of InP.

Figures 2 (a) and (b) display our calculated electronic band structure for InP in the ZB and the RS phases respectively, along the high-symmetry directions. Previous pseudopotential plane wave (PP-PW) band structure calculations [39] for the ZB structure are in good agreement with our valence band structure, both in width and shape. The conduction bands are also similar. The valence band maximum and the conduction band minimum are located at Γ resulting in a direct energy band gap of 0.53 eV. In figure 2 (b) we plot the electronic band structure of InP in the RS phase at 7.59 GPa , it can be seen from this figure that this structure show a metallic character.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

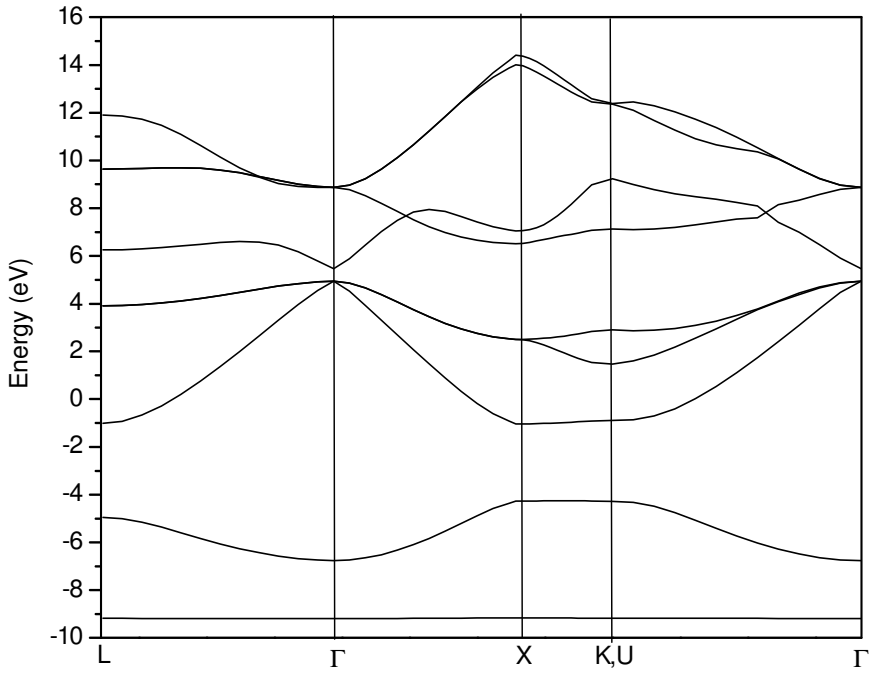


Fig 2 (a) : Electronic band structure of InP in the ZB structure at P=0 GPa.

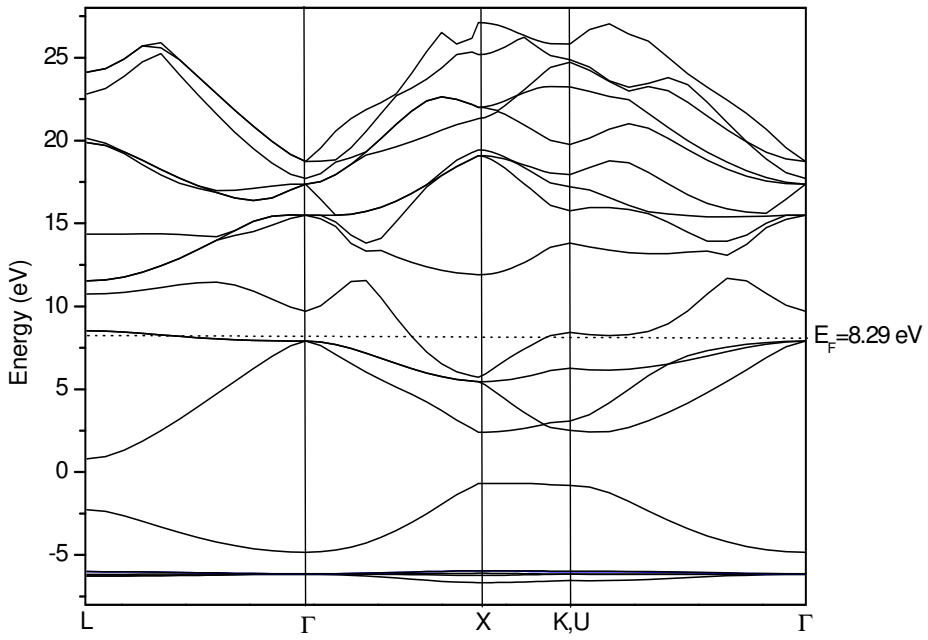


Fig 2 (b) : Electronic band structure of InP in the RS structure at P=7.59 GPa.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

A comparison of our results with the experimental and other theoretical data is given in table 2.

	$E^{\Gamma-\Gamma}$ (eV)
This work	0.53
Ref [18]	0.516
Ref [26]	0.62
Experiment [42]	1.424

Table 2 : Direct band gap energy of InP in Zinc Blende structures at equilibrium volume.

B. Elastic properties

The elastic properties of a solid are important because they are closely related to various fundamental solid-state phenomena such as interatomic bonding, equations of state and phonon spectra. The elastic properties are also linked thermodynamically to the specific heat, thermal expansion, Debye temperature and Grüneissen parameter. Most importantly, the knowledge of the elastic constant is essential for many practical applications related to the mechanical properties of solid: load deflection, thermoelastic stress, internal strain, sound velocities and fracture toughness. There are different methods to obtain the elastic constants through the first principle modelling materials from their known crystal structures. For example it is possible to compute the components of the stress tensor for small strains using the method proposed by Nielsen and Martin [43], this method was used in the study of many semiconductor compounds [44,45]. One can also compute the elastic response of the system with respect to the strain perturbations, obtaining the second derivatives of the total energy with respect to all the perturbations in order to obtain the elastic constants as it is implemented in the ABINIT code. Both methods showed previous successes of such calculations for similar compound and can be used to predict the elastic properties which are not yet experimentally established. We present our results of the elastic constants for InP in the ZB and the RS structures in table 3, and compare them with experimental results for the ZB phase.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

structure		C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)
Zinc Blende	This work	100.17	55.95	45.39
	Ref [28]	100.6	61.5	47.8
	Ref [46]	101.1	56.1	45.6
	Ref [47]	102.2	57.6	46.0
Rocksalt	This work	88.24	127.25	22.99

Table 3 : Elastic constants of InP in zinc blende structure at P= 0 GPa and the rocksalt structure at P=7.51 GPa.

In the ZB phase there is reasonably good agreement for C_{11}, C_{12} and C_{44} with the available experimental [46] and theoretical [47] data. To our knowledge, there are no results reported on the elastic constants for the RS phase, so our calculated elastic constant can be considered as predictions. The effect of pressure on the elastic constants is also essential, especially for understanding interatomic interactions, mechanical stability and phase transition mechanisms. In table 4, we report the pressure derivative of the elastic constants for both phases. We note that our study is focused in the pressure stability range for each structure.

structure		$\partial C_{11}/\partial p$	$\partial C_{12}/\partial p$	$\partial C_{44}/\partial p$
Zinc Blende	This work	3.30	3.75	0.30
	Ref [45]	4.10	4.65	1.64
Rocksalt	This work	3.91	2.76	1.01

Table 4 : Calculated pressure derivative of the elastic moduli with pressure for InP for zinc blende and rocksalt structures.

The dependence of the elastic constants on pressure for both phases is plotted in figure 3. It is found from figure 3 (a), for InP in ZB phase that the calculated C_{11} , C_{12} increase linearly while C_{44} increases nonlinearly with increasing pressure. We clearly observe a nonlinear dependence in all curves plotted in figure 3 (b) for the InP in the RS phase in the considered pressure range. From figure 3 (b), it is easy to observe that the elastic constants

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

C_{11}, C_{12} increase when the pressure is enhanced and C_{44} decreases nonlinearly with the increasing of the pressure.

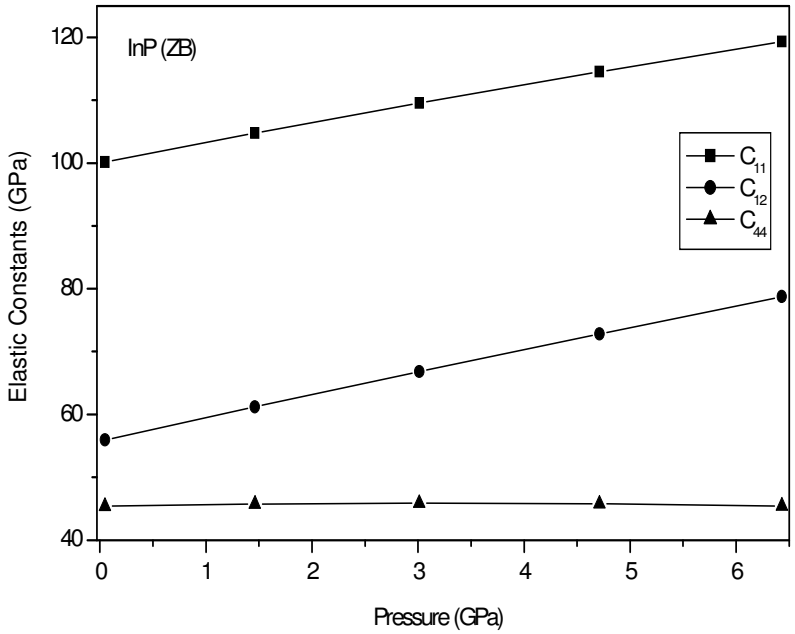


Fig 3 (a) : Elastic constants versus pressure for InP in the ZB phase.

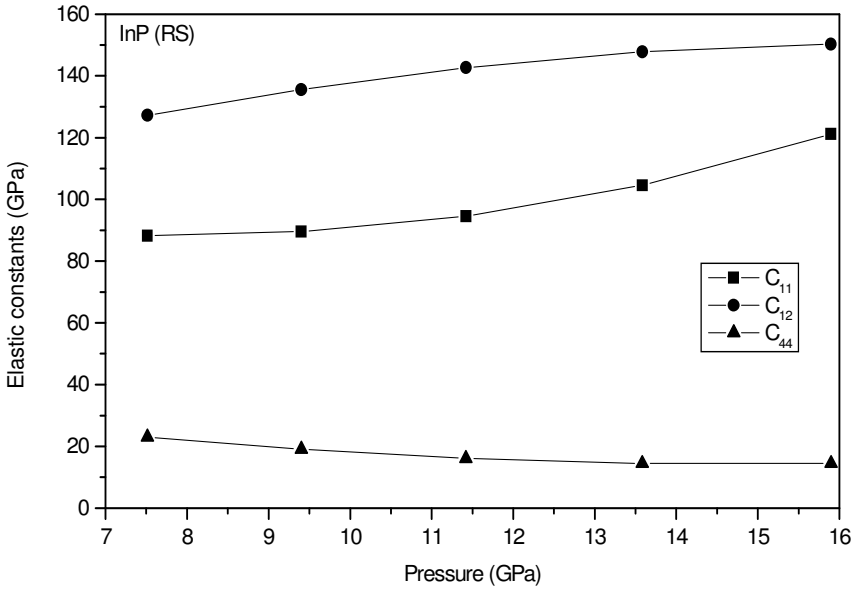


Fig 3 (b) : Elastic constants versus pressure for InP in the RS phase.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

C. Dielectric properties

To deal with the macroscopic electric field associated with the longitudinal optical modes and the related non analytic behaviour of the dynamical matrix at Γ point [48], we have calculated the high frequency dielectric constant $\varepsilon(\infty)$ and the Born effective charge Z^B tensors for InP in the ZB structure, which are diagonal and scalar in cubic symmetry. The Born effective charges are the fundamental quantities that specify the leading coupling between lattice displacements and electrostatic fields in insulators [49]. In order to check the quality of our study the acoustic sum rule $\sum_s Z_s^B = 0$ is fulfilled to within 10^{-5}, suggesting well converged calculations. Our calculated Born effective charge, Z^B, and high frequency dielectric constant $\varepsilon(\infty)$ for the ZB phase are 2.54 and 12.52 respectively. Our computed result for high frequency dielectric constant $\varepsilon(\infty)$ agrees well with the experimental data 12.61 of reference [50].

In figure 4, we show the pressure dependence of Born effective charges and high frequency dielectric constant $\varepsilon(\infty)$ for the ZB phase. It is clear that the Born effective charge decreases with a nearly linear behaviour with increasing pressure. While the high frequency dielectric constant decreases with increasing pressure with a quadratic behaviour.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

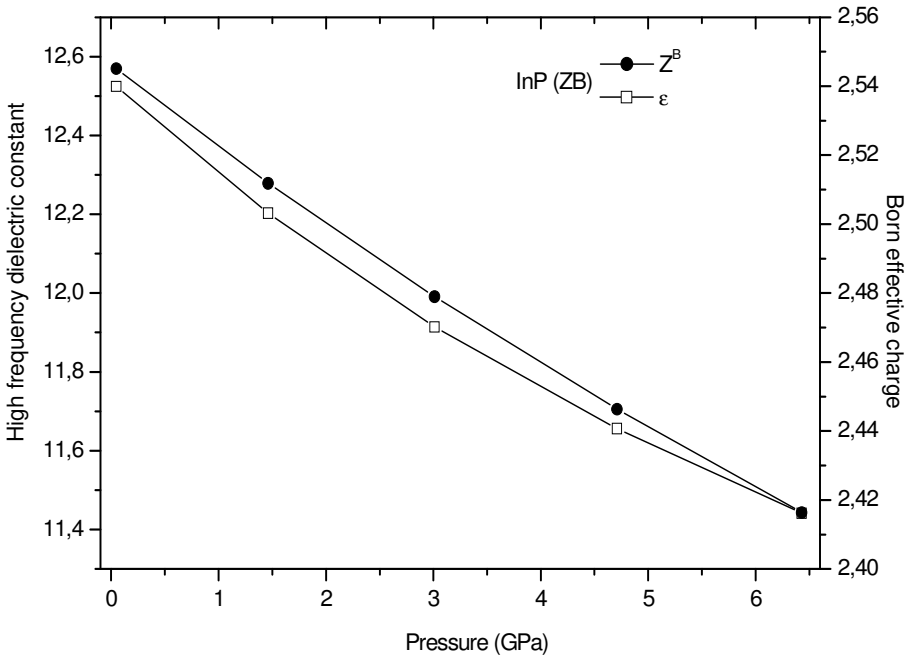


Fig 4 : Born effective charge and high frequency dielectric of InP versus pressure in the ZB structure.

D. Vibrational properties

Phonon excitation plays an important role in electronic transport, non radiative electron-relaxation processes and other properties of interest for materials characterization, devices engineering and design [35-36]. The phonon dispersion is an interesting characteristic of the crystal. It determines the optical and thermal properties. In this section, we present an ab-initio study of the phonon spectra of the ZB and the RS structures of InP using state-of the–art DFPT [35,36]. This method has been used for a large number of materials, including semiconductors, insulators and metals, and provides an excellent description of the vibrational properties with accuracy better than a few percent for the calculated frequencies [48].

Our calculated values of the phonon frequencies at high symmetry points for InP in the ZB structure at zero pressure are reported in table 5 (a).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

structure	Modes	Frequencies (cm^{-1}) at high symmetry points			
		Γ	L	X	U
Zinc Blende	TA	0	52.47	65.51	66.65
					90.41
	LA	0	164.05	177.59	162.12
	TO	303.42	310.48	319.75	306.63
					316.57
	LO	336.31	331.31	324.65	341.76

Table 5 (a) : The phonon frequencies at high symmetry points of InP for ZB structure.

For the ZB structure the TO and LO zone center phonons , $\omega_{TO}(\Gamma) = 303.42 cm^{-1}$ and $\omega_{LO}(\Gamma) = 336.31 cm^{-1}$, agree well with values reported by Lockwood D.J et al [51], $\omega_{TO}(\Gamma) = 303.7 cm^{-1}$ and $\omega_{LO}(\Gamma) = 345.0 cm^{-1}$, which have been measured at room temperature by infrared spectroscopy using the oblique reflectance method. To our knowledge, there are no experimental data or theoretical results available for InP in the RS structure. At Γ point for InP in the RS structure, there are three acoustic and three optical phonon modes: two transverse (TO) and one longitudinal (LO) optical phonons. We found $\omega_{TO}(\Gamma) = 212.11 cm^{-1}$, and $\omega_{LO}(\Gamma) = 212.20 cm^{-1}$ at pressure P=7.51 GPa. We present our calculated phonon frequencies at high symmetry points for InP in RS structure in table 5 (b).

structure	Modes	Frequencies (cm^{-1}) at high symmetry points			
		Γ	L	X	U
Rocksalt	TA	0	121.42	12.74	89.26
					94.25
	LA	0	151.95	90.40	119.71
	TO	212.11	151.95	239.14	254.68
			173.87		293.18
	LO	212.20	291.18	310.61	321.33

Table 5 (b) : The phonon frequencies at high symmetry points of InP for RS structure.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

The calculated phonon dispersion curves and density of state (DOS) for InP in the ZB structure are plotted along the high symmetry directions in Figure 5 (a) at zero pressure and over the transition pressure (P=6.43 GPa). We note that the acoustic phonon modes are well separated from the optical ones in the ZB phase. From our results it is clear that under pressure the optical modes and longitudinal acoustic mode are shifted upwards whereas the transversal acoustic modes are shifted downwards. The shape of all the modes remains the same as at zero pressure. Also we mention that we do not obtain any mode softening in the pressure range that we analyze.

The obtained phonon dispersion curve and density of state (DOS) for InP in the RS structure along the high symmetry directions is illustrated in figure 5 (b). There is no clear gap between the acoustic and optic branches. To our knowledge no experimental or theoretical works have been reported on the lattice dynamics of RS phase of InP.

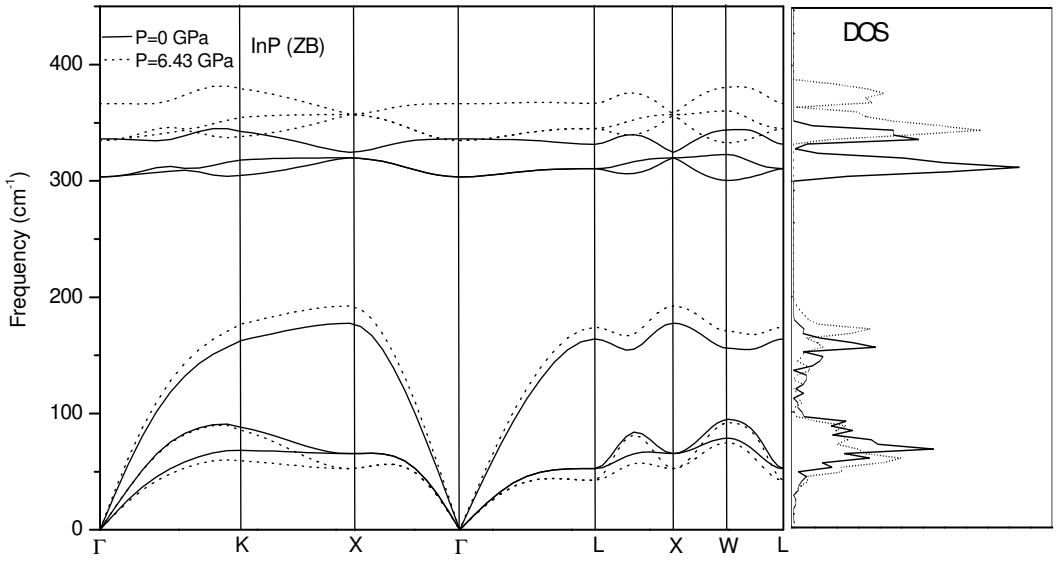


Fig 5 (a) : Calculated phonon dispersion curves along symmetry lines in the Brillouin zone and the phonon density of states for InP in the ZB structure for zero pressure and near to the pressure of transition (P=6.43 GPa).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

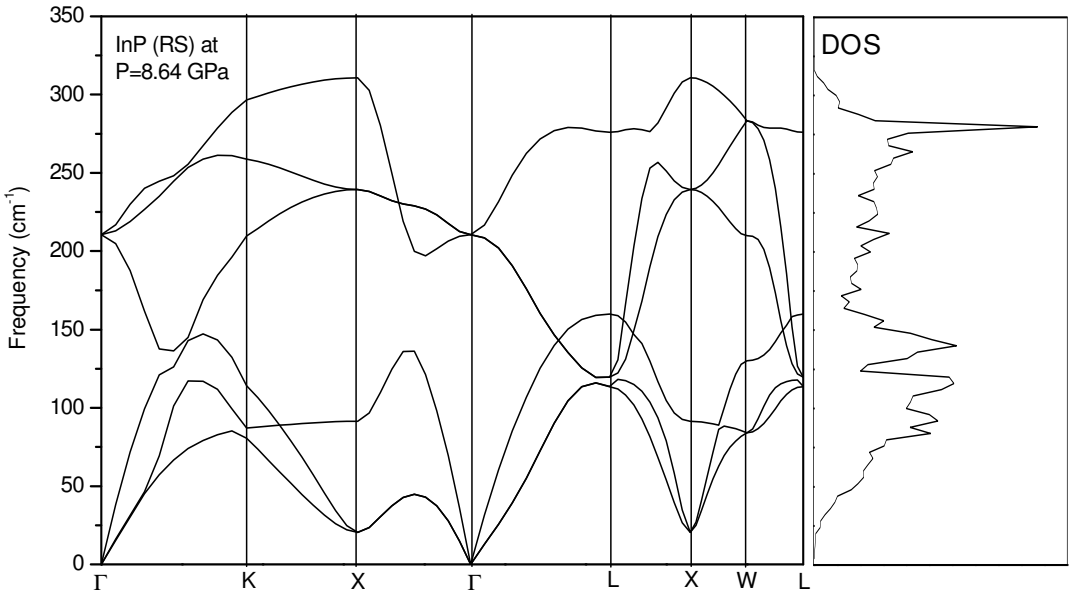


Fig 5 (b) : Calculated phonon dispersion curves along symmetry lines in the Brillouin zone and the phonon density of states for InP in the RS structure at (P=8.64 GPa).

In table 6, we report the pressure derivatives of the phonon frequencies at Γ point for both structures. From our results, it is clear that the second derivative is quite small; indicating a linear behaviour.

Structure	Mode	$\frac{\partial \omega}{\partial P}(cm^{-1}/GPa)$	$\frac{\partial^2 \omega}{\partial P^2}(cm^{-1}/(GPa)^2)$
Zinc Blende	LO	5.44	-0.107
	TO	5.54	-0.100
Rocksalt	LO	5.60	-0.06
	TO	5.62	-0.06

Table 6 : First and second derivative of the frequencies at Γ point with pressure for InP in zinc blende and the rocksalt structures.

In describing the volume dependence of the phonon frequencies in solids, Barron has introduced the mode Grüneisen parameters γ_i [52] and defined it for the ith mode with phonon frequency ω_i in the following way:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$\gamma_i = -\left(\frac{d\ln\omega_i}{d\ln\Omega_i}\right) \quad (1)$$

Where Ω is the volume of crystal.

The mode Grüneisen parameters calculated for InP in the ZB and the RS structures are presented in table 7. Kunc et al. [53] have concluded that for transverse acoustic phonons in GaAs, the anharmonic contributions are very important. We obtain $\gamma_{TA} < 0$ for the high symmetry points L, X and U for the ZB phase. The negative value of the mode Grüneisen parameter at low frequency implies a negative thermal-expansion coefficient at low temperatures [47]. Talwar et al. [54] found $\gamma_{TA} = -0.64$ at critical point X in the study of BP, Talwar and Vandevyer [55] note that the results for various physical properties in their study are well understood with exception of the calculated value of $\gamma_{TA} = -3.48$, which is negative, but too large.

structure	Mode Grüneisen parameter (cm^{-1}/ $Å^3$)	High symmetry points Γ	L	X	U
Zinc Blende	γ_{TA}	-	-2.78	-2.86	-2.14
					-0.39
	γ_{LA}	-	0.79	1.05	1.12
	γ_{TO}	1.29	1.39	1.45	1.36
					1.44
	γ_{LO}	1.14	1.33	1.26	1.35
Rocksalt	γ_{TA}	-	1.85	-	0.50
					1.05
	γ_{LA}	-	3.76	0.22	1.26
	γ_{TO}	2.55	3.76	1.74	2.08
			1.62		1.82
	γ_{LO}	2.54	1.87	1.38	1.63

Table 7 : Mode Grüneisen paramaters γ_i at high symmetry points of InP for ZB and RS structure.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Conclusion

In summary, we have presented ab initio calculations of the structural, elastic and lattice dynamics properties of InP under hydrostatic pressure, by employing first principles scheme, based in the plane-wave pseudopotential method, the density functional theory and the density functional perturbation theory. The calculated static properties, structural lattice constants, bulk modulus, pressure derivative of bulk modulus, are in agreement with previous experimental and theoretical available results. The calculated energy band structure shows a direct band gap at the Γ point in the Brillouin zone for the ZB phase, and a metallic band structure for InP in the RS phase.

We have calculated the elastic constants for the low and high pressure phases of InP. The high frequency dielectric constant and Born effective charge for the low pressure phase are obtained. Under hydrostatic pressure, high frequency dielectric constant and Born effective charges decreases. For the two phases of InP, we plot phonon dispersion curves and density of state (DOS), we also report the phonon frequencies at selected high symmetry points, and the mode Grüneisen parameters for both structures.

Our results are in good agreement with available data and give reliable predictions where the data are lacking. We hope that our work will stimulate future experimental efforts on the study of the behaviour of InP under pressure.

ACKNOWLEDGMENTS

P. R-H and A. M want to thank the financial support of the Spanish MICINN under Grants No: MAT2007-65990-C03-03 and CSD-2007-00045. S. Aouadi whish to express his sincere thanks to the staff of the Departamento de Física Fundamental II for providing necessary facilities.

References

[1] Haraguchi K, Kaltsuyama T, Hiruma K and Ogawa K, (1992), Appl. Phys. Lett. 60, 745.

[2] Duan X, Huang Y, Cui Y, Wang J and Lieber C.M, (2001), Nature. 409, 66.

[3] Gudiksen M.S, Lanthon L.J, Wang J, Smith D.C and Lieber C.M, (2002), Nature. 415, 617.

[4] Kind H, Jan H, Messer B, Law M and Yang P, (2002), Adv. Mattr. 14, 158.

[5] Wang J, Gudiksen M.S, Duan X, Cui Y and Lieber C.M, (2001), Science. 293, 1455.

[6] Huang M, Mao S, Feick H, Yan H, Wu Y, Kind H, Weber E, Ruseo R and Yang P,(1998), Science. 279, 208.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

[7] Johnson J. C, Choi H-J, Krustsen K. P, Shaller R. D, Yang P, and Saykally R. J, (2002), Nat. Mater 1, 106.

[8] Duan X, Huang Y, Agrawal R and Lieber C.M, (2003), Nature. 421, 241.

[9] Bliss, D. F., & Fornari, R, (2019), Single Crystals of Electronic Materials, 241–272.

[10] Assis, M., Macedo, N. G., Machado, T. R., Ferrer, M. M., Gouveia, A. F., Cordoncillo, E., Longo, (2018), Particle & Particle Systems Characterization, 1800237.

[11] Werking J. D, Bolognesi C.R, Chang L.D, Nguyen C, Kroemer H,(1992), IEEE. Electron. Dev.Lett.13, 164.

[12] Malik, G. F. A., Kharadi, M. A., Khanday, F. A., & Shah, K. A, (2020), Physics Letters A, 126498.

[13] Soderstrom J. R, Chow. D. H, McGill T.C, (1989), Appl. Phys. Lett. 55, 1094.

[14] Wyckoff R. W, Crystal structure, (1963), 2nd ed. New York: Interscience.

[15] Gorezyca I, Christensen N. E, Alouani M, (1989), Phys Rev B. 39, 7705.

[16] Rino J. P, Branicio P. S, (2006), Phys Status Solidi (b). 244, 239.

[17] J. A. Wallentin, N. Anttu, D. Asoli, M. I. Aberg, M. H. Magnusson, G. Siefer, P. Fuss-Kailuweit, F. Dimroth, B. Witzigmann, H. Q. Xu, L. Samuelson, K. Deppert, M. T. Borgström, (2013), Sciencexpress, 1, 1230969.

[18] Baida, A., & Ghezali, M. (2018), Computational Condensed Matter, e00333.

[19] Minomura S and Drickamer H. G, (1962), J. Phys. Chem. Solids. 23, 451.

[20] Jamieson J. C, (1963), Science. 139, 845.

[21] Menoni C. S and Spain I. L, (1987), Phys. Rev. B. 35, 7520.

[22] Patel D, Menoni C. S and Spain I. L, (1989), J. Appl. Phys. 66, 1658.

[23] McMahon M. I, Nelmes R. J, Wright N. G and Allan D. R, (1993), High Pressure Science and Technology, AlP conf. Proc. 309, 629.

[24] Mujica A and Needs R.J, (1996), Phys. Rev. B. 55, 9659.

[25] Bouarissa N, (1999), Infrared Phys & Technology 40, 117.

[26] Rashid Ahmed, fazal-e-Aleem E. A, Javed Hashemifar S, Hadi Akbarzadeh, (2008), Physica B. 403, 1876.

[27] Parashari S. S, Kumar S, Auluck S, (2008), Solid State Electronic 52, 749.

[28] Cui, H., Zhang, X. B., Kang, Q., Chang, H. M., Wang, X. F., Zhai, R. H., & Wang, G. Q., (2018), Optik.

[29] Hohenberg P., Kohn W., (1964), Phys.Rev. B136, 864.

[30] Khon W., Sham L.J, (1965), Phys.Rev. 140, A1133.

[31] Hartwigsen-Goedeker, Hutter J, (1998), Phys. Rev. B 58 3641.

[32] Ceperley D.M, Alder B.J, (1980), Phys. Rev. Lett. 45 566.

[33] See URL http://www.abinit.org

[34] Monkhorst H.J and Pack J.D, (1973), Phys. Rev. B 8, 5747.

[35] Baroni S, Giannonzzi P, Testa A, (1987), Phys.Rev.Lett. 58**,** 1861.

[36] Giannozzi P, Gironcoli S, Pavone P, Baroni S, (1991), Phy.Rev.B. 43, 7231.

[37] Murnaghan F.D, (1944), Proc, Nat. Acad. Sci. USA 50, 697.

[38] Wei S. H, Zunger A, (1999), Phys. Rev. B. 60, 5404.

[39] Bouhafs B, Aourag H, Cartier M, (2000), Condens. Matter 12, 5655.

[40] Madelung O, Schulz M, (1987), Cryst Solid Sate Phys, 17 a. Berlin: Springer-Verlag.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

[41] Nelmes R. J, McMahon M. I, and Belmonte S. A, (1997), Phys. Rev. Lett. 79, 3668.

[42] Wyckoff R. W. G, (1986), Crystal structures, second ed, Krieger, Malabar.

[43] Nielsen O.H. and Martin R.M., (1985), Phys. Rev. B, 32, 3780.

[44] Rodriguez-Hernández P and Muñoz .A, (1992), Semicond.Sci.Technol 7, 1437-1440.

[45] Herrera-Cabrera M.J., Rodríguez-Hernández P. and Muñoz A., (2001), Phys. Stat. Sol. (b) 223, 411.

[46] Landolt-Börstein, (1992), Semiconductors: Physics of Group IV Elements and III-V Compounds, Vol. III/17a, Springer- Verlag, Berlin.

[47] Hickernell F. S, Gayton W. R, (1965), Appl. Phys. 36, 2081.

[48] Claudia Bungaro et al, (2000), Phys. Rev. B, 61, 106720.

[49] Pick R.M., Cohen M.H.,and Martin R.M., (1970), Phys. Rev. B 1, 910.

[50] Hass M, Henvis B. W, (1962), Chem. Solids 23, 451.

[51] Lockwood D.J, Guolin Yu, Rowell N. L, (2005), Solid State Communications 136, 404.

[52] Grüneisen .E, (1926), Ann. Phys (Leipzig) [folge 4] 39, 257 (1912) Hand, Phys, 10. 1.

[53] Kunc K. and Martin R.M., (1981), Phys. Rev. B 24, 2311.

[54] Talwar D.N et al, (1997), Phys. Rev B, 55 11293.

[55] Talwar D.N and Vandevyver, (1990), Phys. Rev. B, 41 12129.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

INFLUENCE OF PRETREATMENT AT 100 °C ON THE FORMATION AND DISTRIBUTION OF NANO PRECIPITATES IN AN AL-MG-SI ALLOY

Khaoula Settara
Laboratory of Mechanical Engineering and Materials, Functional Materials, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University August 20, 1955, El Hadaiek, Skikda, Algeria, E-mail: kh.settara@univ-skikda.dz

Abstract:
In this work, we are interested in studying the aluminum alloy 6xxx (Al-Mg_2Si), which belong to the category of alloys with structural hardening and have many advantages, including the formability, the weldability, the low weight, the corrosion resistance and the low cost. The aim of this work is to study hardening and precipitation phenomena in this type of alloy without modifying its chemical composition. We are interested in the effect of pretreatment at 100 °C for 12 hours on alloy precipitation sequence of the Al-Mg-Si alloy during aging at 180 °C. For this, we have used different experimental methods: differential scanning calorimetry (DSC), X-ray diffraction (XRD) and microhardness (HV) measurements.
Key words: Al-Mg-Si aluminum alloys, 6xxx series, Hardening, Precipitation, Microhardness.

Introduction:

Al-Mg-Si alloys are widely used as body panels in order to replace steel in the automotive industry [1] to reduce the weight of cars, in other words reduce energy consumption «environmental and economic impact». The importance of these alloys has motivated many studies on their mechanical properties, including precipitation hardening which provides one of the most used hardening mechanisms [2].

Materials and methods:

The work presented in this work was carried out with aluminum alloy samples of the 6xxx series supplied by ALGALPLUS (M'sila, Algeria). Its chemical composition is: Al – 0.6 % Mg – 0.47% Si – 0.34 % Fe (wt. %). In order to obtain supersaturated solid solutions, the samples were solution treated at 540 °C for 4 hours and quenched with water, then pretreated for 12 hours at 100 ° C and finally aged for different times.

Results and discussions:

Differential scanning calorimetry was widely used for the study of phase transformations occurring in aluminum alloys. The DSC curve, and the evolution of the microhardness measurements, recorded for the sample hardened and matured for several hours at room temperature, are shown in **Fig.1**.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

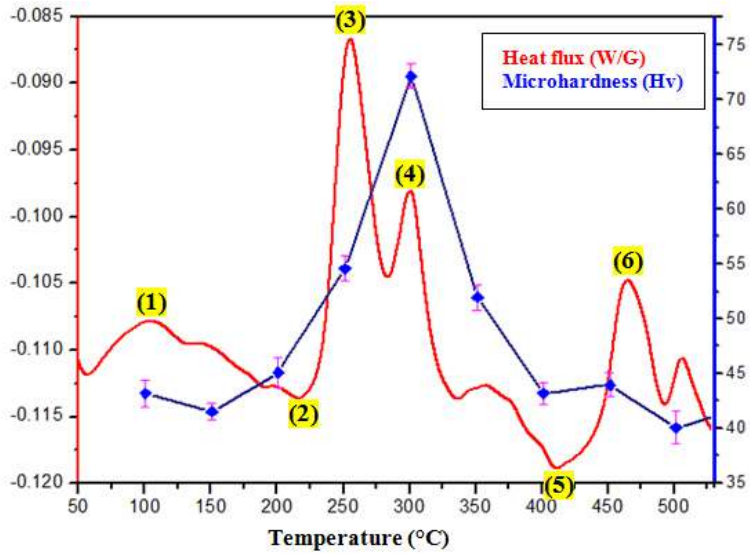


Fig. 1. *The DSC curve, and the evolution of the microhardness measurements, recorded for the sample soaked and matured several hours at room temperature.*

We note the presence of six calorimetric effects (numbered from (1) to (6)):
An exothermic peak (1) in the temperature range [50 - 130 °C]. According to several previous works [3-5], this peak can be attributed to the formation of atomic clusters and GP zones, which generally form after the quenching of aluminum-based alloys. A wide endothermic peak (2) between 140 and 230 °C, which can only be due to the dissolution of atomic clusters and GP zones. In the temperature range [240 - 325 ° C] there is a large exothermic effect split (3) and (4) with the two maximums located at 260 °C and 300 °C respectively. According to [7] and other works, these two peaks can be explained by the formation of the phases β " and β '. In the temperature range [330 - 510 °C], we observe the appearance of a large endothermic peak (5) on which is superimposed a large exothermic peak (6) with a maximum located around 460 °C. According to several previous works [8], the endothermic peak (4) represents the dissolution of the β " and β 'phases, whereas the exothermic peak can be associated with the formation of the β phase equilibrium phase. Fig. 1 also shows the variation of microhardness values as a function of the temperature of a 5-minute treatment. From this figure, it is clear that the hardening corresponds to the coexistence of the β " and β 'phases.

Fig. 2 shows the evolution of microhardness values as a function of the holding time at 180 °C of the sample previously hardened and treated for 12 hours at 100 °C. From this figure, we can notice that the hardness also follows the same pace as the sample without treatment at 100 ° C, but with faster kinetics, this can be explained by the formation of the GP zones during the treatment at 100 °C., which transform into β " during aging.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

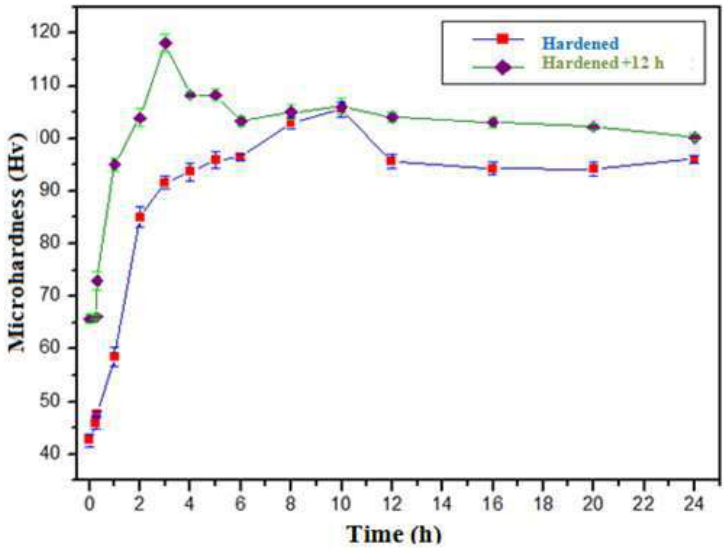


Fig. 2. *Variation of microhardness (Hv) of the quenched state and treated at 100 °C for 12h as a function of aging time.*

To understand the effect of pretreatment at 100 °C on the kinetics of hardening of the studied alloy, we made a comparison between the diffraction spectra of the quenched and quenched samples then treated for 12 h at 100 ° C (**Fig. 3**).

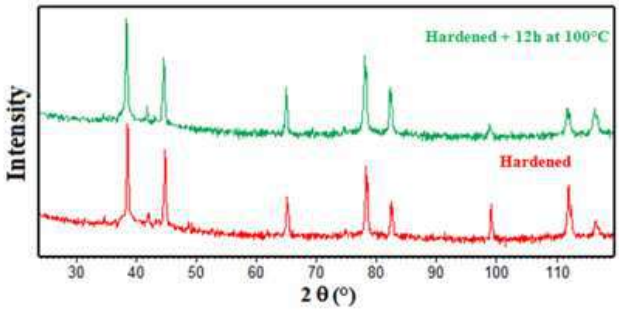


Fig. 3. *X-ray diffractogram of the sample soaked and quenched and treated for 12 h at 100°C.*

This figure shows the appearance of the same diffraction lines indicating that the phases forming during the treatment of 12 h at 100 °C are undetectable by X-ray diffraction. However, the comparison between the FWHM values of the main lines (the lines (111), (200)). **Table.1** shows an increase in FWHM values after treatment at 100 ° C. This increase can be explained by the increase in coherence constraints because of the formation of the zones GP and / or the phase β ".

Table.1. *Comparisons of the values of FWHM between the quenched state and the quenched state then treated at 100 ° C for the two lines (111) and (200).*

	Hardened	**Hardened + 12h 100°C**
(111)	0.0971	0.1101
(200)	0.1198	0.1579

This is clearly shown in **Fig. 4** which shows a comparison between the recorded DSC curves for the quenched sample and the quenched sample then aged for 12 h at 100 ° C.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

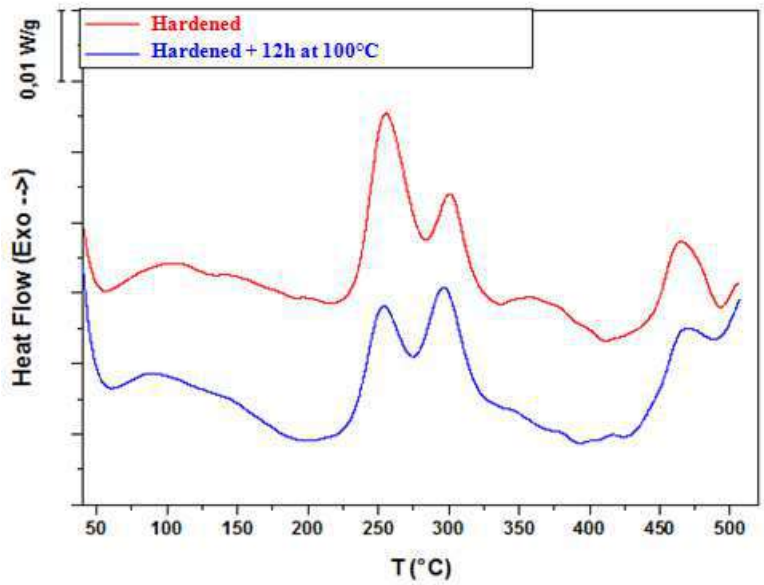


Fig. 4. *Recorded DSC curves for the soaked and quenched samples then treated for 12 h at 100 ° C.*

From this figure it can be said that during the treatment at 100 °C the formation of a large quantity of the GP zones (their dissolution gave the large endothermic peak between 150 °C and 230 °C) and a certain amount of the hardening phase β " (because there is a decrease in the exothermic peak located around 260 °C).

Conclusion :

This work reports on the influence of thermal and treatment on the mechanical properties of an Al-Mg-Si alloy. Pretreatment at 100 ° C led to a significant decrease in the treatment time at 180 ° C corresponding to maximum hardening. This was explained by the creation of the precursors of the hardening phases β " and β '(mainly GP zones) during the pretreatment at 100 ° C.

References:

[1] L. Ding, Y. Weng, S. Wu, R. Sanders, Z. Jia et Q. Liu, Influence of interrupted quenching and pre-aging on the bake hardening of Al–Mg–Si Alloy, Materials Science and Engineering, 2016, Vol 651, p. 991–998.
[2] P. D. Merica, R. G. Waltenberg et H. Scott, Heat Treatment of Duralumin, Metallurgy Engineering, 1919, Vol 150, p. 913–949.
[3] R. E. Smallman et R. J. Bishop, "Modern Physical Metallurgy and Materials Engineering. Science, process, applications", Butterworth-Heinemann press, 6ème édition, 1999, p. 261–271.
[4] Gaber, M. A. Gaffar, M. S. Mostafa et E. F. Abo Zeid, Precipitation kinetics of Al–1.12 Mg 2Si–0.35 Si and Al–1.07 Mg 2Si–0.33 Cu alloys, Journal of Alloys and Compounds, 2007, Vol 429, p. 167–175.
[5] Dubost et P. Sainfort, "Durcissement par précipitation des alliages d'aluminium, chapitre M240-M242", Les Techniques de l'Ingénieur, 1991.
[6] Y. Birol, Optimization of homogenization for a low alloyed AlMgSi alloy, Materials characterization, 2013, Vol 80, p. 69–75.
[7] Y. Birol, Optimization of homogenization for a low alloyed AlMgSi alloy, Materials characterization, 2013, Vol 80, p. 69–75.
[8] R. Vissers, M. A. van Huis, J. Jansen, H.W. Zandbergen, C.D. Marioara et S.J. Andersen, The crystal structure of the β′ phase in Al–Mg–Si alloys, Acta Materialia, 2007, Vol 55, p. 3815–3823

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Effect of porosity on the mechanical response of open-cell foams under impact loading

Ilyas BENSALEM
PhD student, Mechanics of Structures and Materials Laboratory, University of Batna 2, Algeria,
e-mail: i.bensalem@univ-batna2.dz

Abdennour BENHIZIA
Dr, Mechanics of Structures and Materials Laboratory, University of Batna 2, Algeria, e-mail: a.benhizia@univ-batna2.dz

Abstract:
The energy dissipation structures are an important functional parts used widely in engineering. The energy is absorbed with vast plastic deformation to protect the other parts from damage. Metallic foams exhibit a long plateau stress before densification desirable for the energy absorption applications. The size of this important regime significantly relies on the foam porosity. In this study, the influence of periodic foam porosity on the energy absorption under dynamic impact loading is examined using a 3D cell-based finite element models. The studied periodic foam samples are designed in SolidWorks using the '*sphere subtraction method*', and the dynamic simulations were carried out with the FE code ABAQUS/Explicit. The impact absorption is analyzed and presented as a function of porosity. The results show that the strength of foams can be easily modified by controlling the porosity. In low porosity a lateral deflection is observed causing a large deformation of the structure.
Key words: Open-cell foams; Deformation mechanisms; Bending; Porosity; Energy absorption capacity.

Introduction:

Due to their improved thermal and mechanical properties, metallic foams have supported a significant number of applications. Therefore, a large number of experimental (Xinpeng, 2021; Zhou, 2021; Junfei, 2021; Girish Kumar, 2021) and numerical (Zhu, 2020; Chengqing, 2011) studies on the behavior of metallic foams have been reported in the open literatures. Most of these works concern studies under quasi-static loading (Said, 2009; Nuno, 2014; Bhasker, 2016; Sahu, 2019; Chen, 2018; Ying Lei, 2021). It was shown that the mechanical properties of these materials are affected by the micro-structural parameters such as the porosity, cell size and cell morphology.

Under quasi-static loading, various types of deformation are discussed in the literature, depending on the structure of the foam. Global bending is the undesirable collapse mode as it significantly reduces the energy absorption capacity.

In the present study, the deformation mechanisms under dynamic compression loading of designed periodic foam structures have been investigated numerically, using the Abaqus

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

software. The effect of porosity on the response mode is studied by comparing the detailed deformation features and lateral deflection of different foam porosities during the impact. The paper is organized as follows:

-The description of the proposed foam structure and the finite element modeling are presented in section 2.

- The dynamic compression tests and results are presented and discussed in Sections 3 and 4 respectively.

-The concluding remarks are given in section 5.

3D design of periodic foam structure

To create the global structure of the studied periodic foam, a single pore is designed in SolidWorks using the 'sphere subtraction method' (Figure 1. (a)) and then repeated in one direction to get the final 3D structure as shown in Figure 1. (b).

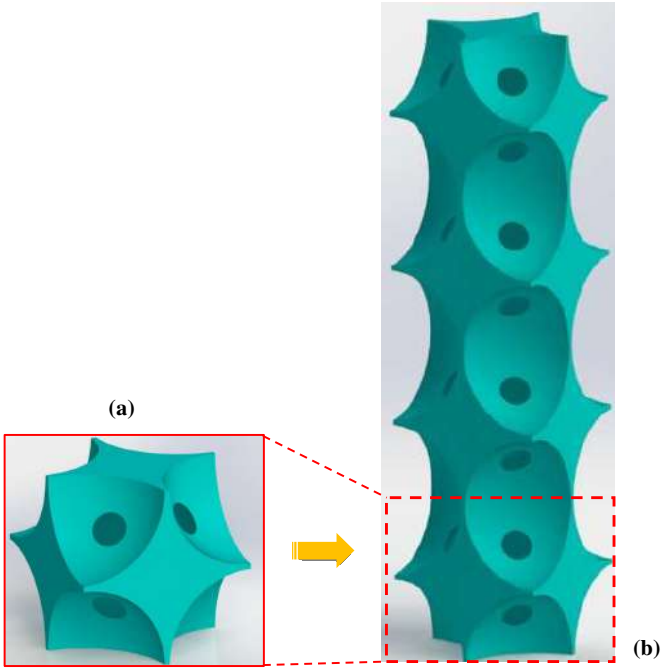
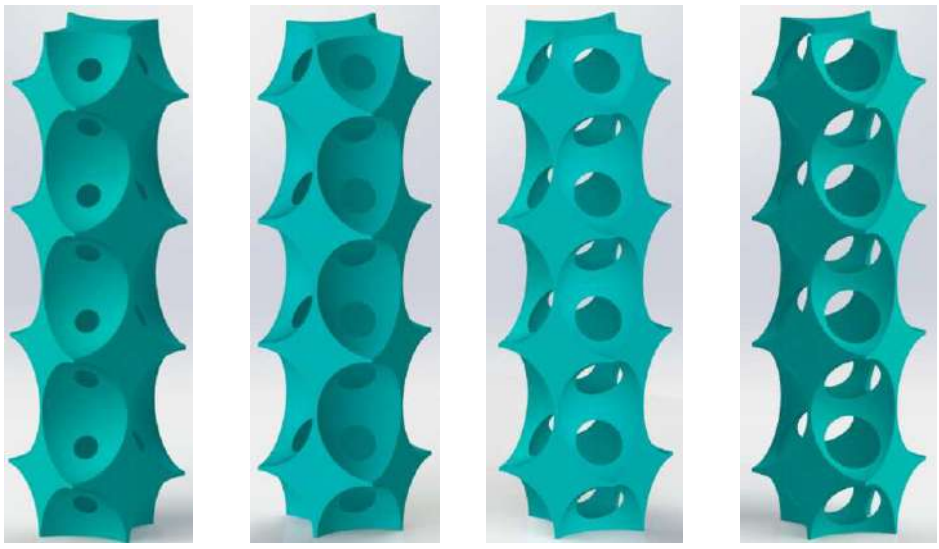


Fig1. Geometrical illustrations of the analyzed open-cell foam model:a) single pore and b) 3D structure .

The desired porosity is obtained by varying the sphere diameter. Figure 2 illustrates models of the foam with four different values of porosity P=75%, P=80%, P=85%, and P=90%, respectively.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760



P=75% **P=80%** **P=84%** **P=90%**

Fig2. 3D Periodic foam Models designed in solidworks with different porosity P.

Finite elements analyses

The structure was supported by a rigid fixed lower platen and loaded by a rigid moving upper platen at a constant velocity of 19 m/s as displayed in Figure 3.

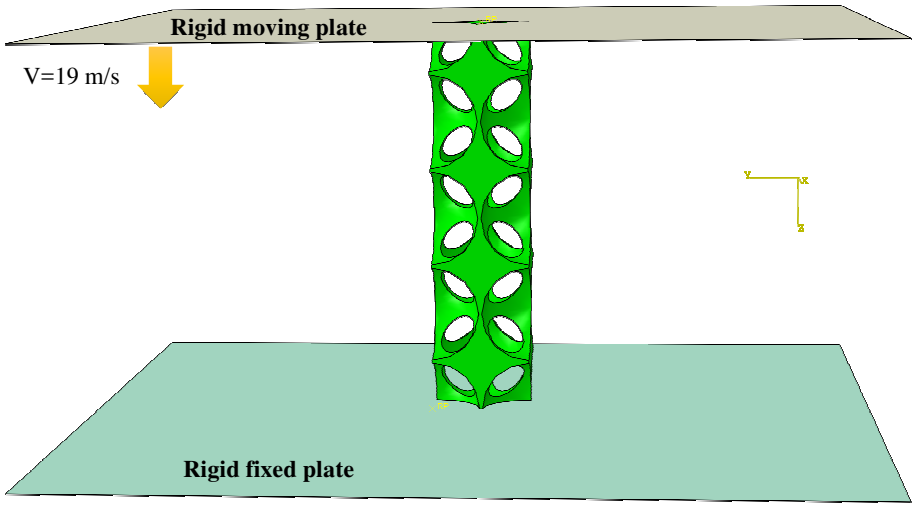


Fig3. Numerical model with boundary conditions.

The foam structure is discretized using tetrahedral elements as shown in Figure 4.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

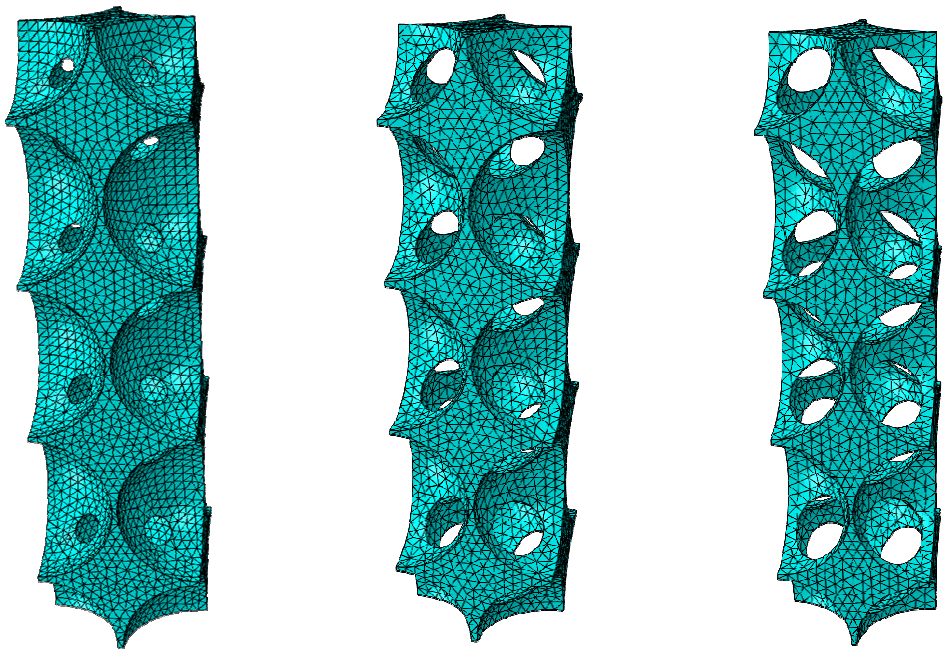


Fig4. 3D meshed FE models.

The studied foam are made from aluminum. The mechanical properties of the employed Aluminum are listed in Table 1.

σ [MPa]	ε_ρ
80	0
115	0.025
126	0.036
146	0.07

Table 1. Material properties of Aluminum used in FE study.

Results

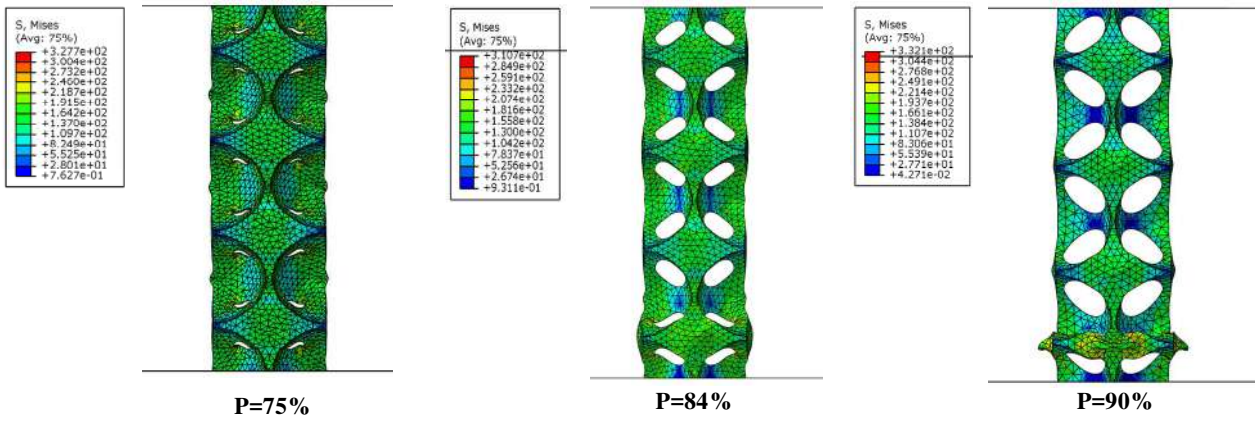
-Effect of Porosity

The results of the numerical simulations presented below show the evolution of the Von Misses stress for different porosities after an impact of 0.004s, 0.008s 0.012s and 0.016s respectively.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

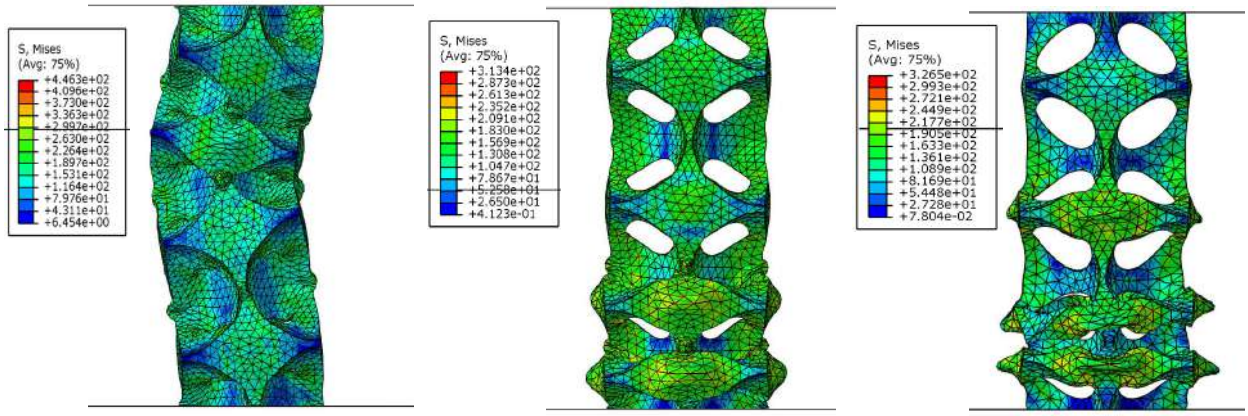
- **After an impact of 0.004s**



P=75% **P=84%** **P=90%**

Fig5. Impact deformation process and stress distribution, t= 0.004s.

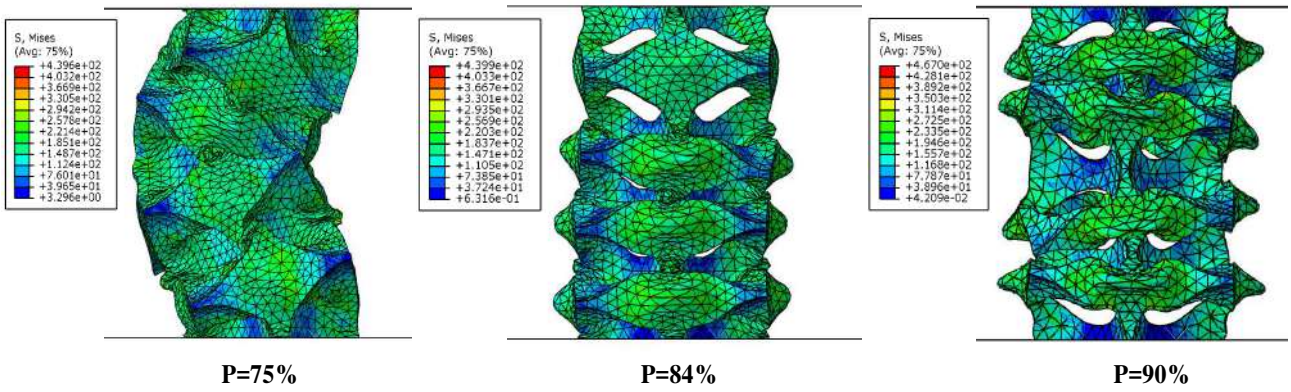
- **After an impact of 0.008s**



P=75% **P=84%** **P=90%**

Fig6. Impact deformation process and stress distribution, t= 0.008s.

- **After an impact of 0.012s**

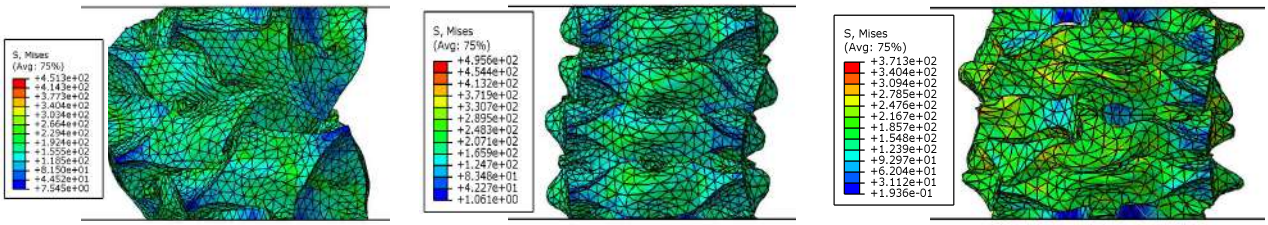


P=75% **P=84%** **P=90%**

Fig7. Impact deformation process and stress distribution, t= 0.012s.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

- **After an impact of 0.016s**



P=75% **P=84%** **P=90%**

Fig8. Impact deformation process and stress distribution, t=0.016s.

-Lateral deflection analysis

The results show that in low porosity a lateral deflection is observed causing a large deformation of the structure.
In order to determine the ideal absorber structure, different porosities have been studied and compared in terms of lateral deflection. Figure 13 shows the results of deviation along X and Y directions for a porosity ranged from 75% to 91%.

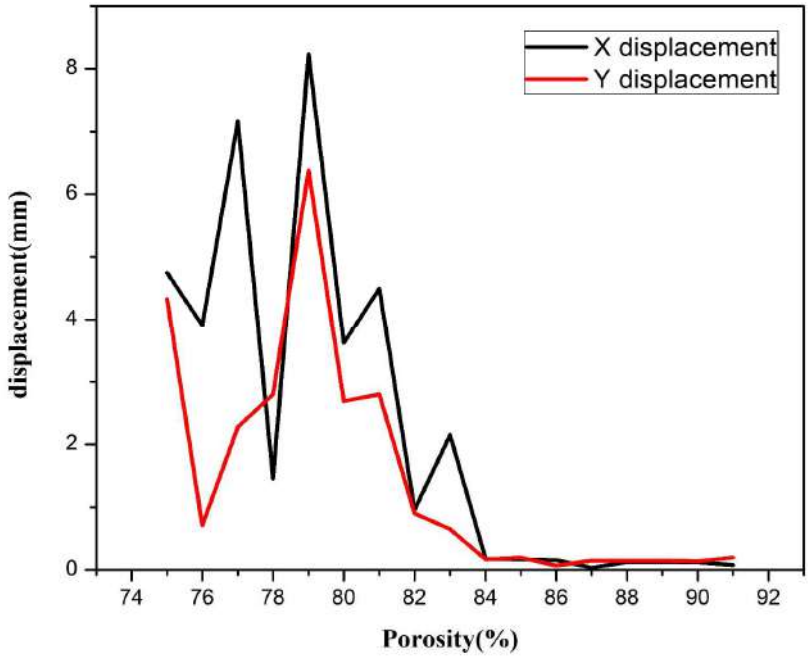


Fig9. Variation of displacement along with X and Y directions depending on the porosity.

According to these results:

- The disappearance of lateral deflection is estimated on the porosity P=0.84%.
- Up to this porosity, the stability of the Mechanical response confers an excellent capacity for absorbing energy during the impact.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Conclusion

In order to improve the dynamic compression loading and energy absorption capacities of open-cell foams , one kind of periodic topology is proposed based on the 'sphere subtraction method'. The dynamic compression loading is simulated by Abaqus software.

The impact absorption is analyzed and presented as a function of porosity, The numerical results showed that:

- ✓ The low porosity cause a bending collapse mode during the crushing process and led to a lower energy absorption capability. This deformation instability is disappeared by increasing the foam porosity.
- ✓ Starting from 84% of foam porosity value, the axial collapse mode is observed and ensure the maximum energy absorption, which demonstrate that the mechanical performance of foams can be easily modified by controlling the porosity.
- ✓ The presented numerical simulations provided some useful guide, and give more explanation on the dynamic response and energy absorption capacity of open-cell foams.

References:

Xinpeng H., Cheng S., Zhen-qian C., Yunsong H. (2021), *Experimental and numerical studies on melting process of phase change materials (PCMs) embedded in open-cells metal foams,* International Journal of Thermal Sciences 170: 107151.

Zhou F., Tianhong L., Dawei Z., Guoliang D. (2021), *Experimental study of condensation heat transfer characteristics on metal foam wrapped tubes under sloshing conditions,* International Journal of Heat and Mass Transfer 176: 121394.

Junfei G., Liu Z., Du Z., Jiabang Y., Yang X., Yan J. (2021), *Effect of fin-metal foam structure on thermal energy storage: An experimental study,* Renewable Energy: n. pag.

Girish Kumar M., Chakravarthy B. (2021), *Experimental and numerical investigations on the effect of porosity and PPI gradients of metal foams on the thermal performance of a composite phase change material heat sink,* International Journal of Heat and Mass Transfer 164: 120454.

Zhu Y., Guoqiang L., Ruizhi Z., Peng C., Qiwen L., Zhang J., Yi S., Jinsong L., Qiang S., Lianmeng Z. (2020), *Numerical simulation of static mechanical properties of PMMA microcellular foams,* Composites Science and Technology 192: 108110.

Chengqing W., Lingfeng Y., Zhou Y. (2011), *Numerical Analysis of Metallic Foam Using Microstructure Model,* International Journal of Protective Structures 2: 499 - 513.

Said M. R., CheeFai T. (2009), *The response of aluminium foams under quasi-static loading,* Chiang Mai Journal of Science 35: 241-249.

Nuno P., Pinto P. F. S., Silva F. S., Soares D. (2014), *Quasi-Static Compressive Properties of Aluminium Foams with Functionally Graded Properties,* Advanced Materials Research 1016: 115 - 118.

Bhasker S., Biswas S. (2016), *Mechanical Behaviour under Quasi-Static Loading of Open-Cell Foams of 6061-T6 Al Alloys Processed by Pressurized Salt Infiltration Technique,* Key Engineering Materials 706: 23 - 28.

Sahu S., Ansari M. Z., Mondal D. P., Cho C. (2019), *Quasi-static compressive behaviour of aluminium cenosphere syntactic foams,* Materials Science and Technology 35: 856 - 864.

Chen L., Zhao Y. (2018), *Quasi-Static and Impact Response of Graded Aluminium Matrix Syntactic Foams,* Materials Science Forum 933: 246 - 255.

Ying Lei Z., Yang Z., Yu T., Xin D. (2021), *Mechanical properties and energy absorption capabilities of aluminium foam sandwich structure subjected to low-velocity impact,* Construction and Building Materials 273: 121996.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE : TYPES, FACTEUR INFLUENÇANT

Sabrina HEBBOUL
Doctorante LMD, Laboratoire Dynamique, Interaction et Réactivité des Systèmes, Département de Génie des Procédés, Université de Kasdi Merbah Ouargla, Algérie,
e-mail: esabrinahebboul30@gmail.com

Mourad KORICHI
Professeure, Laboratoire Dynamique, Interaction et Réactivité des Systèmes, Département de Génie des Procédés, Université de Kasdi Merbah Ouargla, Algérie,
e-mail: Mourad.Korichi@gmail.com

Résumé:
Extraction liquide-liquide (ELL) est parmi les technique les plus utilisées en analyse pour séparer les mélanges liquides. Elles sont couramment employées en chimie, chimie industriel et d'autre domaines différentes. Le principe de l'ELL qui permet de transférer un soluté initialement contenu dans une phase liquide vers une autre phase liquide non-miscible à la première. Elle repose sur la différence d'affinité d'un soluté entre deux phases non-miscibles entre elles.
Et le choix du type de cette méthode dépend du type de mélange que l'on veut séparer. On peut réaliser une extraction simple (discontinue) ou une extraction multiple (continue), et aussi on les classe selon le courant d'injection comme le courant croise ou co-courant, le contre-courant.
Et finalement, contrôler l'effet de ces facteurs telle quelles les propriétés du solvant et du soluté, la température de l'extraction et le pH de milieu, la miscibilité des réactives et l'agitation, permettra à l'opérateur une optimisation des étapes d'ELL lors de la mise au point de méthodes d'analyse en chimie. L'un des importants, la détermination des propriétés physique et chimique du solvant permettra sélectionner la nature de solvant individuel ou mixte pour l'extraction d'une substance donnée. De la même manière, la détermination des propriétés physique et chimique du soluté permettra d'optimiser l'extraction, dont l'e≥ cacité sera évaluée par le coefficient de partage, sélectivité et le rendement d'extraction.

Mots clés: ELL, Types d'extraction, Facteurs influençant l'extraction

Introduction:

Le choix d'un technique de séparation varie en fonction du mélange, de la substance que l'on doit séparer du reste du mélange et des phases qui constituent le mélange, les propriétés physico-chimique de molécule d'intérêt dans son environnement (taille, charge, etc.), la qualité attendue de la biomolécules (pureté, activité) et le coût et l'impacts environnementaux. Les techniques les plus utilisées sont l'évaporation, la décantation, la filtration, la distillation, l'extraction, le tamisage, la centrifugation, la chromatographie sur papier et finalement les techniques chimiques.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

L'Extraction est une opération qui consiste à séparer certains composés d'un mélange ou d'un organisme (animal, végétal ou microbien) selon divers techniques. On trouve deux grands types d'extraction tel qu'extraction liquide-liquide (ELL), et extraction solide-liquide (ESL).
En fin l'extraction liquide-liquide qui est l'objet de cette étude, cette opération est fréquemment utilisée pour séparer d'un mélange liquide des constituants dont les volatilités sont faibles ou très voisines, ou qui donnent des azéotropes, ou encore qui sont thermo-dégradables (Rhode, 1998).
L'extraction liquide-liquide est utilisée dans l'industrie au même titre que d'autres techniques de séparation. Ce sont les industries nucléaires et pharmaceutiques qui permirent ses premiers développements industriels au cours des années 1940-1950, puis l'industrie pétrolière et pétrochimique au cours des années 1955- 1965. C'est à partir de 1960 qu'elle a connu un réel essor dans le domaine de l'hydrométallurgie en permettant la récupération de métaux contenus dans des solutions aqueuses variées (cuivre, uranium, gallium, terres rares, etc.) (Abe et al., 2010). Actuellement, l'extraction liquide-liquide est largement utilisée dans les domaines industriels différents et varies tel quels industries biotechnologique, industries alimentaires et agroalimentaire, industrie environnementale, industrie chimique et chimie organique et en plus des domaines qui ont été le début de son application tel que les industries nucléaires et pharmaceutiques, Industrie pétrochimique, Industrie métallurgique.
L'application industrielle de l'extraction liquide-liquide passe par l'exploitation des connaissances relevant de domaines traditionnels et divers du génie chimique, thermodynamique et cinétique de l'échange de matière, hydrodynamique, résistance et corrosion des matériaux sous contraintes (COTE, 2017; Humphrey & Keller, 2001)
Dans cette étude, je commence par une définition précise et simple, puis une explication pour le montage de l'expérience de cette technique avec une explication du leur principe. Ainsi qu'une détermination ses terminologies. Puis, une citation ses types. Suivant qu'une identification des facteurs influençant l'extraction que nous rencontrons au cours du cette technique**.** En plus de mentionner certaines études antérieures qui ont montré dans quelle l'extraction était affectée par ses facteurs et comment le résultat pouvait changer en modifiant simplement l'un ou plus des facteurs. En fin, il y une conclusion de ce travail.

Extraction liquide-liquide (ELL):

L'extraction liquide-liquide est une opération unitaire du génie des procédés (COTE, 2017). C'est une opération fondamentale de transfert de matière entre deux phases liquides totalement ou partiellement miscibles ou non miscibles entre elles, qui consiste à extraire un ou plusieurs constituants (solutés) d'une solution par dissolution dans un solvant dans lequel les corps sont plus solubles que dans le milieu liquide initial, puis à séparer par décantation les deux liquides obtenus. Et c'est pourquoi parfois appelée extraction par solvant. Contrairement à la distillation, le soluté ne change pas d'état au cours du transfert, sans transfert de chaleur (Morvan, 2009). La thermique intervient essentiellement en modifiant la solubilité du soluté dans chaque phase.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Et en d'autres termes l'extraction liquide-liquide est une technique qui permet la séparation de deux ou plusieurs constituants d'un mélange liquide en mettant à profit leur distribution inégale entre deux liquides pratiquement non miscibles (COTE, 2017).
D'autre part, on peut dire qui est l'une des techniques de préparation d'échantillons les plus anciennes dans les laboratoires de chimie, de physique, de pharmaceutique, de biologique, de mécanique, de pétrochimique, etc.
Finalement l'origine de cette technique est la chimie analytique dont les techniques d'identification des espèces en solution sont fondées sur des procèdes de séparation (COTE, 2017).

Le montage expérimental de l'extraction nécessite plusieurs étapes (Demirdjian et al., 2007) sont :
1. Stériliser les verreries.
2. Placer l'ampoule à décanter sur son support et le robinet fermé.
3. Disposer un bécher sous l'ampoule.
4. Introduire la solution contenant la substance à extraire et le solvant extracteur, par le haut de l'ampoule à décanter à l'aide d'un entonnoir à liquide.
5. Boucher l'ampoule et la retirer de son support. La renverser en prenant soin de bien tenir à deux mains, le bouchon d'une main et le robinet de l'autre.
6. Agiter énergiquement de l'ampoule permet d'augmenter cette interface et d'atteindre l'équilibre plus rapidement, il faut prendre soin de dégazer entre chaque agitation, en ouvrant le robinet de temps en temps pour éviter des problèmes de surpression dans l'ampoule.
7. Vérifier que le robinet est bien fermé.
8. Replacer l'ampoule sur son support.
En effet, l'équilibre de mélange peut être exothermique et entraîner une légère augmentation de température dans l'ampoule. Cela provoque une vaporisation du solvant le plus volatil qui met l'ampoule sous pression.
9. Enlever le bouchon et laisser reposer le mélange pendant quelques minutes. Les deux liquides non miscibles se séparent progressivement, jusqu'à ce qu'on observe deux phases bien distinctes.
10. Récupérer les deux phases séparément.
11. Ouvrir le robinet pour laisser le liquide le plus dense s'écouler. Le refermer lorsque la surface de séparation des deux liquides a atteint le robinet. La phase aqueuse est en générale plus dense que la phase organique, à l'exception des solvants chlorés. Durant chacune de ces opérations, il est impératif de conserver toutes les phases (aqueuses et organiques) extraites, même si celles-ci ne vont plus nous servir, en cas d'erreur.
12. Placer un autre bécher sous l'ampoule et ouvrir le robinet pour laisser le liquide le moins dense s'écouler.

Principe de l'ELL

En pratique, l'utilisation d'un procède d'extraction liquide-liquide requiert plusieurs opérations successives (COTE, 2017):

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Première étape: une mise en contact intime des deux phases liquides, Pour augmenter la surface d'échange, la phase à extraire et la phase d'extraction sont mélangées. L'extraction liquide-liquide est réalisée dans des appareils destinés à mélanger les deux phases (ampoules, colonnes, mélangeurs) (Timedjeghdine, 2016) (Rhode, 1998). Les vitesses d'extraction sont d'autant plus grandes que les différences de concentration en soluté des deux phases en contact sont grandes, et que la surface d'échange entre les deux phases est grande. (Rhode, 1998)

Seconde étape: durant un temps suffisant à l'obtention de l'équilibre du système (saturation de la phase d'extraction) ou d'un état proche de l'équilibre et pendant lequel le ou les solutés sont transfères de la phase d'alimentation dans le solvant, qui est régi par les lois de la diffusion et de la solubilité (coefficient de partage) du soluté d'une phase à l'autre.

Dernière étape: après leur contact, une séparation ultérieure des deux liquides (extrait et raffinat), sous l'effet de la gravite naturelle (gravimétrique) ou décantation auquel peut s'ajouter dans certains cas la mise en œuvre d'autres force (Timedjeghdine, 2016): force centrifuge, champ électrique, etc.

La concentration finale du soluté dans chaque phase dépend de sa solubilité dans les liquides mis en jeu (Morvan, 2009). La séparation mécanique des deux phases, la densité des deux phases liquides sortantes sont différentes, qui fournit la phase s'enrichi en soluté et qui est appelé extrait (E) et l'autre phase de départ s'appauvrit en soluté et s'enrichie en diluant, qui est appelée raffinat (R) (Koller, 2013; Morvan, 2009).

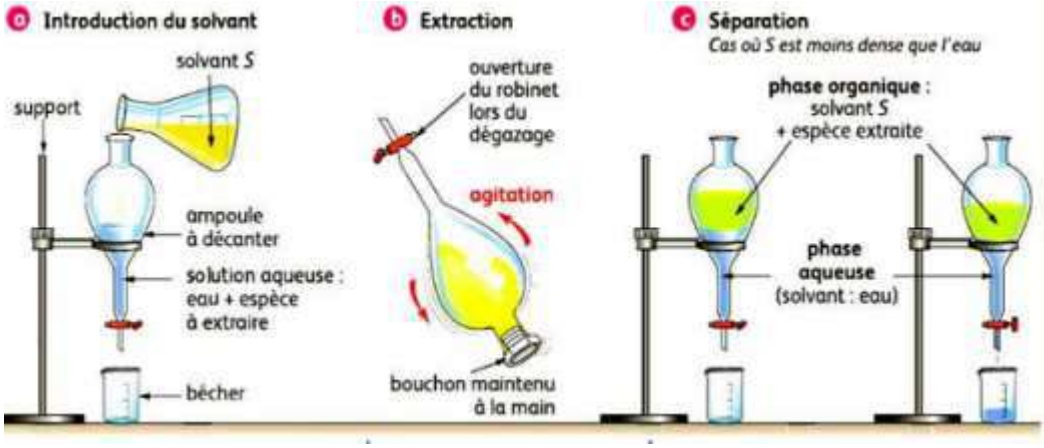


Fig1. Principe de l'extraction liquide-liquide

Terminologies de l'extraction :

Il y a beaucoup de termes dont nous devons connaître leur signification et clarifier la relation entre eux comme :

Diluant est un composé qui ne possède aucune affinité pour le soluté à extraire et qui a un grand avantage de former une phase organique continue non miscible avec une solution aqueuse. On l'emploie généralement pour solubiliser les extractants, diluer.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Soluté est le constituant à extraire, qui est la substance qui, en général, est présente en plus petite quantité dans le mélange. La plupart du temps, c'est un composé solide peut être dissoute dans une solution liquide et il peut être un gaz ou un liquide.

Solution est un mélange liquide homogène de deux ou plusieurs substances (diluant et de soluté).

Solvant est le liquide destiné à extraire les solutés. Il a la propriété de dissoudre certaines substances, qui est la substance présente en plus grande quantité et dans laquelle se dissout le soluté. Par conséquent, le solvant est souvent le principal composant d'une solution. Les composés pouvant être dissous dans un solvant dépendent des propriétés de ce solvant.

Solubilité est la mesure de la capacité d'une substance à se dissoudre en une autre (c'est-à-dire, sa capacité pour agir en tant que soluté). Cette mesure peut être exprimée en moles par litre, grammes par litre ou en pourcentage de soluté. La solubilité dépend en grande partie de sa polarité. Les composés moléculaires polaires et les composés ioniques sont solubles dans des dissolvants polaires (tels que l'eau et l'éthanol). Les composés moléculaires apolaires, à leur tour, sont solubles en solvants apolaires (tels que l'éther) (Yann, 2017).

Extrait est la phase issue de l'opération contenant les solutés extraits et cette phase est riche en solvant.

Raffinat est la phase résiduelle épuisée en soluté et cette phase est riche en diluant.

Phase lourde est phase ayant la plus grande masse volumique.

Phase légère est phase ayant la plus faible masse volumique.

Phase aqueuse et Phase organique, ces termes sont liés à la nature du solvant et du diluant.

Phase continue et phase dispersée, le terme phase continue, utilisé lors de l'utilisation de colonnes d'extraction caractérise la phase de remplissage de la colonne au sein de laquelle l'autre phase dite dispersée se présente sous forme de gouttelettes (Rhode, 1998).

Étage (plateau) théorique ou idéal est l'organe élémentaire d'échange dans le cas d'opérations unitaires de séparation, qui est élément technologique fondamental qui a pour fonction de mettre en contact les phases afin de provoquer des transferts de matière, de les mélanger initialement jusqu'à l'obtention d'un état proche de l'équilibre entre les phases (Grandjean, 2013; Koller, 2013)

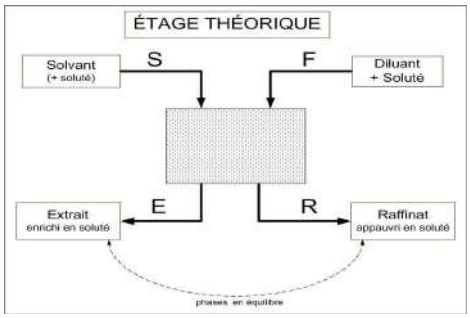


Fig2. Etage théorique

Différentes types d'extraction par solvant :

L'extraction liquide-liquide s'effectue principalement en deux modes sont

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Extraction liquide-liquide discontinue:

Elle est réalisée grâce à des ampoules à décanter, puis dans les décanteurs les phases apparut seront séparée; dans laquelle l'aire inter faciale d'échange entre le mélange et le solvant sont créé par un agitateur. Il existe plusieurs modèles d'ampoules à décanter (Figure 3). Celles ayant la tubulure au-dessus du robinet sont les plus utilisées, car elles permettent de mieux visualiser l'interface et donc de mieux séparer les deux phases.



Fig3. Différents types d'ampoule à décanter.

Extraction liquide-liquide continue (JOUVE, 2007):

Lorsque le produit à isoler est relativement soluble dans la phase à extraire, l'extraction discontinue peut se révéler insuffisante. On peut alors utiliser une méthode d'extraction en continu. Son principe et le même que le précédant avantager sur la continuité du circuit dans une succession d'étages. Le solvant est recyclé et passe continuellement à travers la solution à extraire.

Aussi on les classe selon le courant d'injection: courant croise ou co-courant, contre-courant.

Extraction à courant croisé ou L'extraction à Co-courant:

Dans une extraction à courant croisés, par exemple il y a trois étages, le solvant est (équitablement) réparti pour réaliser trois extractions successives, la première sur la charge, la seconde sur le premier raffinat, la troisième sur le second raffinat (schéma 1).

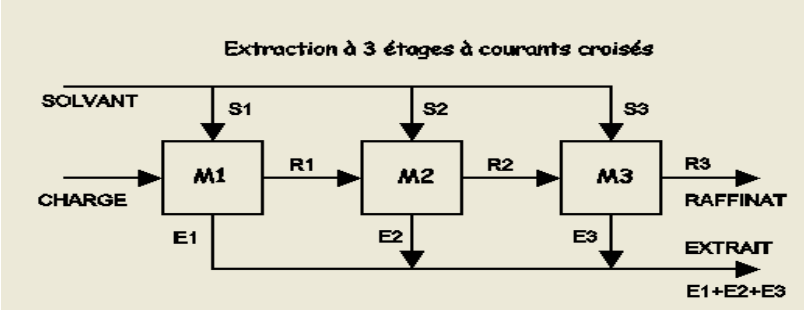


Schéma.1 L'extraction à courant croisé

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

On obtient en fin d'opération trois extraits à 3 compositions différentes, le premier étant le plus concentré en soluté, le dernier le moins concentré. Les extraits sont mélangés entre eux dans la majorité des cas. Et finalement un raffinat (R3) (tableau 1).
On démontre que cette méthode donne un meilleur rendement qu'une extraction à simple étage pour une même quantité de solvant S, ici égale à S1+S2+S3.
On démontre également que l'optimum est obtenu pour S1=S2=S3, c'est à dire une répartition équitable du solvant entre chaque extraction.
Ce procédé peut fonctionner en continu ou en discontinu.

Extraction à contre-courant:

Dans une extraction à contre-courant, par exemple il y a trois étages, on réalise trois extractions successives en utilisant comme solvant l'extrait de l'étage suivant (schéma 2).

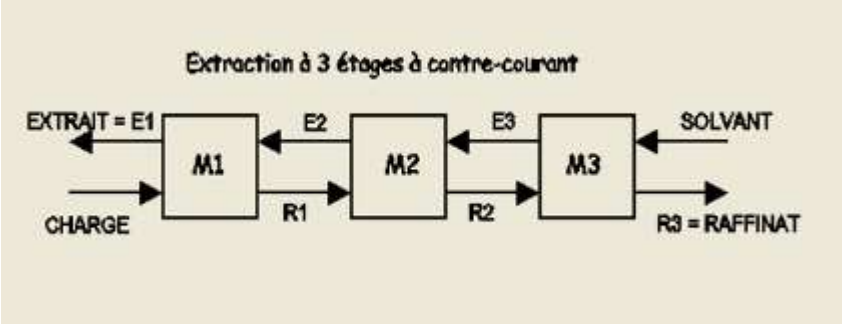


Schéma. 2 L'extraction à contre-courant

On obtient en fin d'opération un extrait (E1 sortant de l'étage n°1) et un raffinat (R3 sortant de l'étage n°3)) (tableau 1).
On démontre que cette méthode donne un meilleur rendement qu'une extraction à simple étage ou à courant croisé avec le même nombre d'étages et la même quantité de solvent.

Extraction à Co-courant	Extraction à contre-courant
Phase légère = solvant Phase lourde = diluant	
Extraits soutirés par débordement et regroupés	Extraits soutirés par débordement
Raffinats soutirés par garde hydraulique	Raffinats soutirés et "remontés" par pompe pour circulation à contre-courant
Mélangeurs à élévation décroissante pour écoulement gravitaire des raffinats.	Mélangeurs à élévation décroissante pour écoulement gravitaire des extraits.

Tableau 1. Représentation des résultats pour les deux modes de l'ELL

Paramètres de l'ELL:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Il y a trois paramètres : le coefficient de distribution (D), le facteur de séparation (S) et le rendement,

Coefficient de distribution ou de partage

Lors de l'agitation des deux phases la surface de contact entre elle est augmentée, au niveau des interfaces peuvent s'effectuer un échange des molécules d'une phase vers l'autre. Un équilibre s'instaure, appelé équilibre de partage. La distribution d'un soluté entre les deux phases à l'équilibre est donnée par le coefficient de distribution (ou de partage, ou de répartition). Ainsi que cette grandeur se définit comme le rapport des teneurs (masse, fraction massique ou molaire) respectives en soluté dans l'extrait et le raffinat lorsque l'équilibre est réalisé (YIM, 2013). Et en suit, cette grandeur mesure l'affinité du soluté pour les deux phases et dépend généralement de nombreux facteurs : nature et concentration du soluté, température, pH, la pression et composition du solvant (Koller, 2013). Le coefficient de distribution D*i* est calculé par (Letcher et al., 1996; Letcher et Redhi, 2002; Mohsen-Nia et al., 2006; Özmen et al., 2004):

$$D1 = x(\text{diluant})_{Ei} / x(\text{diluant})_{Ri} \quad (1)$$

$$D2 = x(\text{soluté})_{Ei} / x(\text{soluté})_{Ri} \quad (2)$$

x(diluant) et x(soluté) sont les fractions massiques du diluant et de soluté dans la phase organique et la phase aqueuse.

Sélectivité (S):

Le rapport des coefficients de partage du soluté et du diluant (Koller, 2013 ; Letcher et al., 1996; Letcher et Redhi, 2002):

$$S = D2/D1 \quad (3)$$

Rendement ou efficacité (R):

Le rendement d'une extraction (R%) est la fraction de la quantité totale d'un élément initialement dans un volume de solution aqueuse, qui est passée dans un volume de solution organique (Lanez et Seyd, 2013):

$$R = 100CM(org)V_{org} / \left[\left(CM(org)V_{org}\right) + \left(CM(aq)V_{aq}\right)\right] \quad (4)$$

La relation entre D et R est la suivante (Abe et al., 2010):

$$R = 100D / [D + (V_{aq} / V_{org})] \quad (5)$$

$$D = R / (100 - R)V_{aq} / V_{org} \quad (6)$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Finalement le rendement d'extraction dépend du solvant et du soluté et par conséquent de la constante de distribution, du volume de solvant d'extraction et du nombre d'opérations e≥ ectuées.

Facteurs influençant l'extraction:

De nombreux facteurs peuvent influencer la solubilité d'une espèce chimique : ils peuvent augmenter ou diminuer la solubilité d'une espèce chimique. Parmi ces facteurs, on trouve...

Miscibilité: On dit deux liquides qu'ils sont miscibles lorsqu'ils ont la capacité de se mélange entre-deux. Les deux liquides non miscibles forment deux phases et le mélange est dit hétérogène, et au contraire, les deux liquides miscibles ne forment qu'une seule phase et le mélange est dit homogène.

Température: Les solubilités des liquides varient avec la température. Les liquides partiellement miscibles ou non miscibles peuvent devenir miscibles dans toutes proportions modifiant le type du mélange liquide, quand la température s'élève. Il existe également de modifications en sens l'inverse. Les déterminations expérimentales permettre déterminer le sens de modification de la miscibilité à cause il n'existe pas des méthodes directs et précises pour prévoir leur sens (Koller, 2013).

Solvant: La détermination des propriétés physique et chimique du solvant permettra le choix de ce solvant individuel ou mixte pour l'extraction d'une substance donnée.

Soluté: Le soluté est la molécule à extraire. Il possède des propriétés physicochimiques qui lui sont propres. Sa structure chimique influençe naturellement le coe≥ cient de partage. Celui-ci augmente avec la longueur de la chaîne carbonée et le nombre de carbones identiques, une molécule ramifiée ayant un coe≥ cient de partage inférieur à la même molécule linéaire. La présence d'un d'azote ou hétéro-atome d'oxygène diminue le coe≥ cient de partage car il apporte un groupement hydrophile. Au contraire, la présence d'un atome d'halogène favorise le passage dans la phase organique (Abe et al., 2010). Alors la détermination des propriétés physique et chimique du soluté permettra d'optimiser l'extraction, dont l'e≥ cacité sera évaluée par le rendement d'extraction.

Autres solutés: La présence d'autres solutés dissoutes dans le mélange liquide, qui est susceptible de limiter la solubilité du soluté, notamment lors de la dissolution d'un solide ionique, un de ses ions est déjà en solution (Yann, 2017).

pH: Si le mélange contient des solutions acides, bases ou des ions, le pH peut modifier la solubilité de certains composés (Yann, 2017).

Pression: Généralement si le soluté est gazeux, sa solubilité augmente, si la pression augment. La loi de Henry décrit très bien la solubilité des gaz dans l'eau (Yann, 2017).

Présence de liaisons hydrogènes: La présence d'une polarité influence la solubilité et donc la présence de liaisons hydrogène. Et c'est parce que les liaisons hydrogènent se forment entre un atome très électronégatif lié à un hydrogène et un autre atome électronégatif se trouvant à proximité. (Yann, 2017).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Agitation du milieu: L'agitation donnant un bon mélange des phases liquides est nécessaire pour avoir une mise en contact convenable a pour effet d'augmenter la surface de contact entre les phases et de favoriser la diffusion du soluté au sein de chaque phase. Une grande agitation fournit une dispersion et une extraction convenable.

Résultats et discutions :

Dans cette partie. Premièrement on calcule le coefficient de distribution (D) et le facteur de séparation (S) pour le système on trouve dans (Boultif et al., 2016). Car ces paramètres étaient des paramètres importants, où D a été utilisé pour évaluer les composants distribués dans la phase d'équilibre et S a été utilisé pour évaluer la capacité d'extraction du solvant. Deuxièmement, on cite plusieurs travails sur les facteurs influençant de l'extraction liquide –liquide.

Boultif a présenté dans (Boultif et al., 2016) le système d'équilibre Liquide-Liquide est (Trichloriméthane + Acide acétique + Eau) à différentes températures T= (289.15, 290.15) K. Alors dans ce système, il faut distinguer ces produits, le Trichloriméthane est un solvant, l'Acide acétique est un soluté et finalement l'Eau est un diluant

1- **Calculer le coefficient de distribution et le Sélectivité (S)** pour le système d'équilibre Liquide-Liquide (Trichloriméthane+ Acide acétique+ Eau) à T=289.15 K (Boultif et al., 2016) (tableaux 2)**:**

Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) à T=289.15 K									
i	Phase organique			Phase aqueuse			D(diluant)	D(soluté)	S
1	0.998	0.000	0.001	0.305	0.495	0.199	0.005	0	0
2	0.911	0.082	0.005	0.237	0.512	0.251	0.0199	0.3460	17.3688
3	0.821	0.136	0.015	0.172	0.506	0.320	0.0469	0.9477	20.2171
4	0.709	0.257	0.033	0.103	0.468	0.428	0.0771	2.4951	32.3613
5	0.622	0.321	0.056	0.056	0.398	0.544	0.1029	5.7321	55.6837
6	0.573	0.357	0.069	0.033	0.301	0.665	0.1038	10.8182	104.2622
7	0.504	0.398	0.096	0.019	0.213	0.767	0.1252	20.9474	167.3607
8	0.454	0.432	0.113	0.006	0.000	0.993	0.1138	72	632.7080

Tableau 2. Résultats expérimentaux de la courbe binodale en fraction massique et les données expérimentales des coefficients de distribution (D(diluant) et D(soluté)) et du facteur de séparation (S) du système du système 'Trichloromethane- Acide acétique–Eau) à 1 atm et 289.15K

2- **Calculer le coefficient de distribution et le Sélectivité (S)** pour le système d'équilibre Liquide-Liquide (Trichloriméthane+ Acide acétique+ Eau) à T=290.15K (Boultif et al., 2016) (tableaux 3)**:**

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Trichloromethane (1) - Acide acétique (2) –Eau (3) à T=290.15 K									
i	Phase organique			Phase aqueuse			D(diluant)	D(soluté)	S
1	0.993	0.000	0.006	0.393	0.462	0.143	0.4196	0	0
2	0.900	0.096	0.003	0.303	0.498	0.197	0.0152	0.3168	20.8053
3	0.817	0.171	0.011	0.218	0.515	0.266	0.0414	0.784	10.9683
4	0.737	0.235	0.027	0.157	0.503	0.339	0.0796	1.4968	18.7933
5	0.690	0.271	0.038	0.082	0.437	0.480	0.0792	3.3049	41.7458
6	0.636	0.313	0.051	0.054	0.368	0.577	0.0884	5.7963	65.5777
7	0.583	0.351	0.065	0.032	0.207	0.760	0.0855	10.9687	128.25
8	0.495	0.407	0.097	0.001	0.000	0.998	0.0972	407	$4.1875.10^3$

Tableau 3. Résultats expérimentaux de la courbe binodale en fraction massique et les données expérimentales des coefficients de distribution (D(diluant) et D(soluté)) et du facteur de séparation (S) du système du système (Trichloromethane-Acide acétique–Eau) à 1 atm et 290.15K

Richard a présenté (Richard et al., 2013) l'équilibre liquide-liquide pour systèmes ternaires (acide acétique (AA) + acétate de n-butyle (BA) + hydrocarbures) at 293.15 K et on a étudié le choix de solvant (hydrocarboné : hexadecane, dodecane and decane) selon le nombre de carbone, on remarque si la chain de carbone est longue alors les résultats sont mieux.

Timedjeghdine a étudié (Timedjeghdine, 2016) l'extraction de l'acide formique avec le solvant individuel et avec le solvant mixte. Dans le premier cas, pour le système ternaire {eau + acide formique+ solvant} à T= 291.15 K, le solvant individuel (acétate de butyle) est plus prononcé que les autres solvants, puisque leur un facteur de séparation plus élevé que les autres solvants. Et pour le deuxième cas, le solvant mixte (50% MIBK + 50% DCM) pour le système eau + acide acétique + solvant mixte à T= 291.15 K, est plus prononcée que les autres solvants mixtes, puisque les valeurs expérimentales de facteur de séparation S avec le solvant mixte (50% MIBK + 50% DCM) sont supérieures aux autres solvants mixtes.

Gao a étudié (Gao et al., 2015) le système ternaire (2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol+ éthanol+ eau) et Xu a étudié dans le (Xu et al., 2016) un autre système ternaire (2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol+ méthanol + eau) mais dans les mêmes conditions de travail tel quel à différentes température T= (298,15, 308,15 et 318,15) K et sous pression atmosphérique. Les valeurs du coefficient de distribution et du facteur de séparation des deux systèmes ternaires, qui indiquent que les solubilités du 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1pentanol dans l'éthanol sont supérieures à celles du méthanol. Par conséquent, les solubilités du 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1pentanol dans les alcools inférieurs augmentent avec l'augmentation de la longueur de chaîne des alcools inférieurs.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Yalın a étudié (Yalın et al., 2020) deux facteurs sont l'influence du température et du soluté sur l'extraction des systèmes ternaires (eau + acides monocarboxyliques C1-C4+ éther dibutylique)) à trois températures différentes (293,15, 303,15 et 313,15) K et à la pression atmosphérique. Le classement général par rapport au facteur de séparation (S) suit l'ordre suivant :C1<C2<C3<C4 et T=293.15 < T=303.15= ≤ T=313.15. Les valeurs du facteur de séparation (S) indiquent que la meilleure température est T=313.15 et les acides formiques et acétiques moins hydrophobes sont mal distribués dans l'éther aprotique, contrairement aux acides propanoïque et butanoïque plus hydrophobes qui sont excellents.

Guerdouh a présenté (Guerdouh, 2015) l'influence du pH sur l'extraction dans procédure consiste à mettre en contact 30 ml d'une solution aqueuse de force ionique unitaire (en milieu nitrate [$NaNO_3$] = 1M) contenant le chrome (III) de concentration 1.92×10^{-3} M par l'acide laurique avec 30 ml pour chaque solvant contenant (0.01, 0.02, 0.04) M de l'extractant, on utilise plusieurs solvants organique comme le cyclohexane, le dichlorométhane, le chloroforme, le toluène, le 1-octanol et la MIBK. Elle est effectuée des extractions en faisant varier le pH de la phase aqueuse. Puis le chrome(III) a été extrait par l'acide laurique dans la gamme du pH [3.5- 6]. On remarque l'extraction du chrome(III) augmente avec l'augmentation du pH de la phase aqueuse à 25°C. et en plus on étudie l'effet du pH de la phase aqueuse sur les rendements d'extraction du chrome(III). On constate que le rendement d'extraction augmente notablement avec l'augmentation du pH.

Conclusion:

Pour obtenir de bons résultats lors de l'utilisation de la technique de séparation d'extraction liquide-liquide, Il y a deux choses importantes auxquelles faire attention tel que le choix du type d'extraction et les facteurs affectant la technique.

Le premier dépend de mélange à séparer, le type de méthode adapté au mélange liquide doit être choisi (binaire, ternaire et quaternaire) et en plus des applications, l'extraction simple lorsque l'on se veut peu sélectif, et l'extraction multiple et purification lorsque l'on cherche de la spécificité.

Le deuxième est la connaître des facteurs affectant l'extraction, il faut doivent être contrôlés, tels que la détermination de la température appropriée pour le mélange, la pression et le pH de milieu, ou en d'autres termes en peut dire la connaissance des conditions de travail. Finalement et le plus essentiel cette technique nécessite des connaissances la miscibilité des produits, des propriétés du solvant et du soluté.

Références:

Abe, E., Delyle, S. G., & Alvarez, J. C. (2010). *Extraction liquide-liquide : théorie, applications, difficultés*. *Annales de Toxicologie Analytique*, *22*(2). https://doi.org/10.1051/ata/2010018.

Boultif, A., Kabouche, A., & Ladjel, S. (2016). *Application of Genetic Algorithms (GA) and Threshold Acceptance (TA) to a Ternary Liquid-Liquid Equilibrium System. International Review on Modelling and Simulations (IREMOS)*, *9*(1). https://doi.org/10.15866/iremos.v9i1.8029

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

COTE, G. (2017, June 10). *https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-extractions-fluide-fluide-et-fluide-solide-42332210/extraction-liquide-liquide-j2760/.*

Demirdjian, H., de Mecquenem, C., Drommi, M., Topart, C., & Baudin, J.-B. (2007, November 15). *https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-experimentale/synthese-organique/l-extraction-liquide-liquide*.

Gao, J., Zhang, L., Xu, D., Wei, Y., Zhang, Z., & Cui, Z. (2015). *Liquid–Liquid Equilibrium for the Ternary System 2,2,3,3,4,4,5,5-Octafluoro-1-pentanol + Ethanol + Water at (298.15, 308.15, and 318.15) K. Journal of Chemical & Engineering Data*, *60*(9). https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00436

Grandjean, B. (2013). *http://www.grandjean-bpa.com/.*

Guerdouh, A. (2015*). Solvent Effects on the Extraction of Copper(II) with Lauric Acid. Journal of Thermodynamics & Catalysis*, *06*(02). https://doi.org/10.4172/2157-7544.1000148

Humphrey, J. L., & Keller II, G. E. (2001). *Separation processes. Techniques, selection, dimensioning; Procedes de separation. Techniques, selection, dimensionnement*.

JOUVE, N. (2007, October 16).
https://www.azprocede.fr/Cours_GC/extractionLL_schppe.html.

Koller, E. (2013). *Aide-mémoire de génie chimique-4e éd.* Dunod.

Lanez, T., & Seyd, A. H. (2013). *Simulation du rendement dans une extraction liquide-liquide: Principes et applications*. Éditions Universitaires Européenes.

Letcher, T. M., & Redhi, G. G. (2002). *Phase equilibria for liquid mixtures of (butanenitrile+ a carboxylic acid+ water) at 298.15 K. Fluid Phase Equilibria*, *193*(1–2), 123–133.

Letcher, T. M., Redhi, G. G., Radloff, S. E., & Domańska, U. (1996). *Liquid− liquid equilibria of the ternary mixtures with sulfolane at 303.15 K. Journal of Chemical & Engineering Data*, *41*(3), 634–638.

Mohsen-Nia, M., Modarress, H., & Doulabi, F. S. M. (2006). *Quaternary liquid–liquid equilibria for systems of {(water+ methanol or ethanol)+ m-xylene+ n-dodecane}. Fluid Phase Equilibria*, *239*(1), 1–7.

Morvan, D. (2009). *Génie Chimique Les opérations unitaires: Procédés industriels, Cours et exercices corrigés.* Ellipses. https://books.google.dz/books?id=wNVrPgAACAAJ

Özmen, D., Dramur, U., & Tatli, B. (2004). *Liquid-liquid equilibria of propionic acid-water-solvent (n-hexane, cyclohexane, cyclohexanol and cyclohexyl acetate) ternaries at 298.15 K. Brazilian Journal of Chemical Engineering*, *21*, 647–657.

Rhode, R. (1998, November). *https://espace-etudiant.net/forum/viewtopic.php?t=5799.*

Richard, R., Ferrando, N., & Jacquin, M. (2013). *Liquid–liquid equilibria for ternary systems acetic acid+ n-butyl acetate+ hydrocarbons at 293.15 K. Fluid Phase Equilibria*, *356*, 264–270.

Timedjeghdine, M. (2016). *ETUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION DES SYST0EMES (EAU+ ACIDE CARBOXYLIQUE+ SOLVANTS).* Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider – Biskra Faculté des Sciences et de la technologie Département : Chimie Industrielle

Xu, D., Zhang, L., Gao, J., Zhang, Z., & Cui, Z. (2016). *Measurement and correlation of liquid–liquid equilibrium for the ternary system 2,2,3,3,4,4,5,5-octafluoro-1-pentanol + methanol + water at (298.15, 308.15, and 318.15) K. Fluid Phase Equilibria*, *409*. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2015.10.039

Yalın, İ., Çehreli, S., Andreatta, A. E., & Senol, A. (2020). *Phase Equilibria of Ternary Liquid–Liquid Systems (Water + C1–C4 Monocarboxylic Acids + Dibutyl Ether) at Three*

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Different Temperatures: Modeling with A-UNIFAC. *Journal of Solution Chemistry*, *49*(7–8). https://doi.org/10.1007/s10953-020-01006-x

Yann. (2017, December 5). *https://www.superprof.fr/ressources/scolaire/physique-chimie/seconde/proprietes-especes-chimiques/solubilite-extraction.html*.

YIM, K. H. (2013). *Comparaison de procédés d'extraction appliqués au domaine des biotechnologies blanches*.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

EVALUATION OF THE DATE PALM FIBERS REINFORCED COMPOSITES IN ALGERIA

Bourhaneddine HABA
Lecturer, PhD, Département des Sciences, Ecole Normale Supérieure Messaoud Zeghar (ENS-Sétif) ; Laboratoire des Matériaux Non Métalliques, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie, e-mail: b.haba@ens-setif.dz

Farouk BENALI
Lecturer, PhD, Institut d'optique et mécanique de précision, Université Sétif 1 ; Laboratoire des Matériaux Non Métalliques, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie, e-mail: benalifarouk@univ-setif.dz

Mohammad JAWAID
High Flyer Fellow (Professor), Biocomposite Technology Laboratory, Institute of Tropical Forestry and Forest Products (INTROP), Universiti Putra Malaysia, Selangor, Malaysia, e-mail: jawaid@upm.edu.my

Abstract:

The awareness about sustainable and green buildings encourages the choosing of construction materials that are based on renewable components and have a low environmental impact. In this context, several composites have been developed in Algeria using available renewable product, date palm fibers (DPF). Portland-cement, gypsum, lime, and earth based matrices are among the most used matrices. The comparison showed that lime-DPF composites are strongly recommended as eco-friendly material for insulating applications. For structural and insulating applications, gypsum-DPF composites are more attractive and are recommended for such applications. These two biocomposites are believed to strongly contribute for the rationalization of energy consumption in buildings.

Key words: date palm fibers, thermal conductivity, compressive strength, thermal insulation, environmental impact.

Introduction:

The construction sector is the sector that can strongly reflect the extent of urbanization and progress that a particular country enjoys. In recent years, a lot of interests have been dedicated in energy efficiency buildings using eco-friendly materials (Ramlee, 2021). The energy consumption of buildings related to the characteristics of its envelope (Schiavoni, 2016), and therefore its construction materials.

Construction material selection is a vital process in construction design for successful sustainable buildings. Building materials are not only important for mechanical properties but also for thermal insulation properties too. One of the best ways to reduce the energy consumption in buildings is thermal insulation (Schiavoni, 2016).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Problematic:

Construction is among the high consumer sectors of energy and non renewable resources in Algeria (Aprue, 2017). The consumption of energy is mainly due to both winter heating and summer cooling as a result of low thermal insulation capacity of buildings, whiles the consumption of non renewable resources is due to the binder production and the charge/reinforcement materials. In the last few decades, a huge awareness has been dedicated into the development of eco-friendly composites with thermal insulation capacity. Thermal insulation can significantly reduce the electricity demand in buildings and provide a comfortable indoor environment (Ramlee, 2021). This new trend encouraged the researchers to develop new efficient composites using eco-friendly products and wastes. Among the developed composites, those reinforced with renewable natural fiber have been received much attention by a large group of researchers. Natural fiber can play a major role in thermal insulation due to many advantageous: low environmental impact, biodegradable, low cost, sustainable and has good thermophysical properties (Ramlee, 2021).

Date palm wood waste is a natural material available in a huge quantity in the Middle East and North Africa regions. From this wood, natural fibers can be extracted through various processes. In Algeria country, many researches were dedicated their studies on this available renewable resource as a low cost product for reducing heat loss in buildings. The date palm fiber –DPF- is considered as a good candidate for the development of efficient and safe insulating materials (Agoudjil, 2011). Due to this fact, many Algerian researchers made their contribution in the development of composites reinforced with date palm fiber. The developed biocomposite gypsum-DPF showed good thermal and mechanical properties which allow it to be applied as thermal insulation material (Chikhi, 2013). In a similar way, Portland-cement was chosen as binder based matrix, and the founded results indicated that the utilization of DPF is a promising option which allows to be applied as thermal insulation material in buildings (Benmansour, 2014). Hygric properties and durability of this biocomposite were investigated and showed encouraged results (Haba, 2017), (Kareche, 2020). Lime based matrix reinforced with DPF was studied in terms of thermal, mechanical, and acoustic properties (Belakroum, 2018). The results indicated that this biocomposite can be used as a good thermal insulator material (thermal conductivity reached a minimum of 0.091 $W.m^{-1}K^{-1}$ for samples with 50% DPF) with a good sound absorption capacity. Moreover, the exploitation of local materials, in particular earth material and plant waste, has attractive the researchers as a good way to achieve the goals of: low cost building materials, thermal comfort, energy consumption reduction, and lower carbon dioxide emission. In this context, raw earth based bricks mixed with date palm waste aggregates was studied in terms of thermophysical and mechanical properties (Khoudja, 2021). The results revealed an improvement in thermal insulation capacity, from net samples with 0.677 $W.m^{-1}K^{-1}$ to those mixed with 10% DPF with 0.342 $W.m^{-1}K^{-1}$. However, the improvement in thermal insulation capacity was often accompanied with reduction in mechanical properties probably due to low surface contact between fibers and the matrix. For fiber reinforced ceramic matrix composites (CMCs), the fiber-matrix interfacial domain is a decisive factor, and the composite will be either a brittle ceramic or a damage tolerant composite, and thus several requirements have to be met (Santarelli, 2014). On the other hand, no comparison studies have been made to evaluate the developed composites mixed with date palm fiber in terms of insulating and/or structural applications in Algeria. Hence, in the present work we intend to review and addresses the best composite materials developed in Algeria that are mixed with date palm fibers as a local renewable resource (Chikhi, 2013), (Benmansour, 2014), (Belakroum, 2018),

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

(Khoudja, 2021). The evaluation of these biocomposites is based on RILEM classification of lightweight concrete (Rilem, 1978). The results are discussed in detail to suggest the best designs suitable for insulating and/or structural applications in buildings.

Materials and methods:

Date palm fibers reinforced gypsum composites

The development of composites based on gypsum and reinforced with natural fibers has been the subject of many research papers (Fonseca Coelho, 2019), (Iucolano, 2018), (Sair, 2019), (Suresh Babu, 2021). The purpose of many of these researches is obtaining new composite materials with improved physical, mechanical and thermal properties for reducing the building energy consumption.

In this context, and in order to obtain the requested association between performances and environmental sustainability, hemihydrate gypsum (HG) was reinforced with different contents of date palm fibers ranged from 1.2wt% to 10wt% (Fig. 1) according to the study of (Chikhi, 2013). Mechanical extraction process was used to produce small fibers of 3 mm mean diameter – through grinding of date palm waste (midrib base (petiole) and a ligneous midrib (rachis)). The study of (Chikhi, 2013) focused on the investigation of the mechanical and the thermophysical properties of the developed gypsum-DPF composites.



Fig1. Components of gypsum composites reinforced with date palm fibers studied by (Chikhi, 2013).

Date palm fibers reinforced lime composites

Due to the need of developing new and efficient composites, many researchers have been conducted their studies on using natural fibers for the reinforcement of lime material (Dénes, 2020), (Di Bella, 2014), (Formisano, 2020), (Tămaş-Gavrea, 2020).

With respect to protect the environement and their non renewable resources, date palm fibers were chosed as raw material for natural reinforcement (Fig. 2) (Belakroum, 2018). The used lime is characterized by specific density of 2 $g.cm^{-3}$. The date palm fibers used in the

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

study of (Belakroum, 2018) were obtained from the trunk of date palm tree (mesh) and crushed with a main size of 2 mm. Mechanical, thermal, acoustical, and hygric behaviors were evaluated of different compositions based on fiber/lime ratio variation.



Fig2. Components of lime composites reinforced with date palm fibers studied by (Belakroum, 2018).

Date palm fibers reinforced cement mortar composites

Cementitious composites reinforced with natural fibers has been attracted many researchers (Castro, 1981), (Juárez, 2007), (Ruano, 2020).

From the perspective of thermal insulation of buildings using eco-friendly materials, a developed idea has been formulated lies in the reinforcement of cementitious matrix with widely available waste natural fibers in MENA region. With the goal of developing an insulating material to reduce the heat loss in buildings, various composites have been formulated based on cement mortar and reinforced with date palm fibers (Fig. 3) (Benmansour, 2014). The used fibers of this study are from the same kind of those used for the reinforcement of gypsum matrix (Chikhi, 2013). Different contents of fibers have been tested in order to evaluate the thermal insulation and mechanical behavior of the final composites.



Fig3. Components of cement composites reinforced with date palm fibers studied by (Benmansour, 2014).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Date palm fibers reinforced earth composites

The exploitation of local material (earth) contributes in the production of low cost and eco-friendly building materials (Ajouguim, 2021), (Benzerara, 2021), (Laborel-Préneron, 2016), (Olacia, 2020), (Zak, 2016).

In Algeria, earth material and plant waste – date palm wood – are among the available materials that studied to achieve this purpose. In this context, raw earth has been stabilized with lime mixed with date palm waste aggregates (Fig. 4) (Khoudja, 2021). Date palm aggregates were resulting from grinding of dry palms. Thermophysical and mechanical properties were investigated on the raw earth bricks incorporating various contents of date palm waste aggregates.



Fig4. Components of raw-earth brick incorporating date palm waste studied by (Khoudja, 2021).

Results and discussions:

It is important to mention that the contents' type and concentration, the mixing process, the curing conditions, the testing protocols and many other factors have more or less impact on the mechanical and the thermal behavior of the developed biocomposites. However, the present study compares only the final results without taking into account the effect of each factor.

Properties of the studied matrices without reinforcement

The studied raw matrices (without reinforcement with DPF) are compared in terms of thermal conductivity, compressive strength, and environmental impact. Fig. 5 shows the thermal and mechanical performance of the raw matrices. The thermal conductivity and compressive strength of raw lime based matrix (i.e. 0% DPF content) was not mentioned in the work of (Belakroum, 2018); thus, extrapolations have been made to estimate their values.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

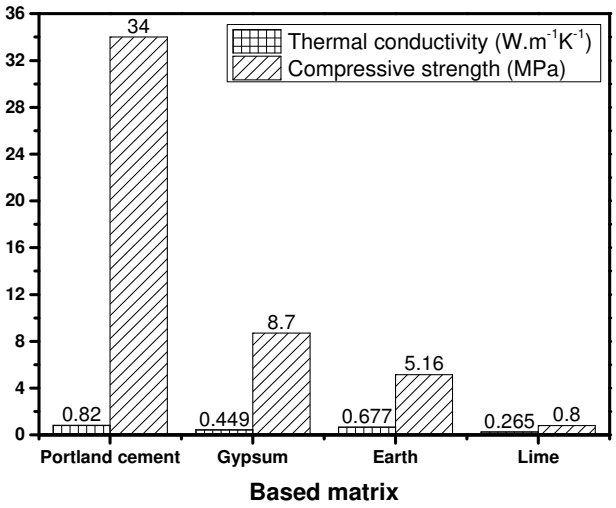


Fig5. Thermal and mechanical properties of the studied raw matrices.

Based on RILEM classification of lightweight concrete (Table 1), net gypsum based matrix and net earth based matrix can be classified as structural and insulating (class II). Net Portland-cement based matrix can be classified as only structural (class I), while lime based matrix can be classified as only insulating (class III).

Parameter	**Class II** **Structural and insulating**	**Class III** **Insulating**
Compressive strength (MPa)	> 3.50	> 0.50
Thermal conductivity ($W.m^{-1}K^{-1}$)	< 0.75	< 0.30

Table 1. Classification of lightweight concrete (RILEM, 1978).

It can be seen that Portland-cement based matrix showed the highest mechanical strength compared to the other based matrices and this is why it was chosen for decades as the best material for structural applications (> 15 MPa). This behavior is mainly due to the chosen binder without neglecting the effect of the other components in the composite on the mechanical behavior. On the other hand, lime based matrix showed the lowest mechanical strength, below 1 MPa. Besides, gypsum based matrix showed better mechanical strength compared to compacted earth based matrix.

Thermal conductivity is a parameter that shows a related behavior with compressive strength. The Portland-cement based matrix with the highest compressive strength shows the highest thermal conductivity. While, lime based matrix with the lowest compressive strength shows the lowest thermal conductivity, and this is why it is widely chosen for insulation applications.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Earth based matrix has high thermal conductivity compared to gypsum based matrix and this may be due to the compaction effect.

Properties of the studied matrices with DPF reinforcement

The reinforcement of the studied based matrices with date palm fibers affected strongly their thermal and mechanical performance.

- **Cement mortar matrix-DPF**

The thermal and mechanical properties of Portland cement-based composites reinforced with different DPF contents are shown in Fig. 6.

The results showed that the reinforcement with date palm fibers led the net Portland-cement based matrix to hugely lose its high compressive strength and therefore its structural classification (class I); with only 5% DPF of reinforcement, the reduction in compressive strength achieved 92%.

The reinforcement with unprocessed DPF makes the Portland-cement based composites only suitable for insulating (class III). In this class, the incorporation of 10% DPF shows acceptable thermal and mechanical properties.

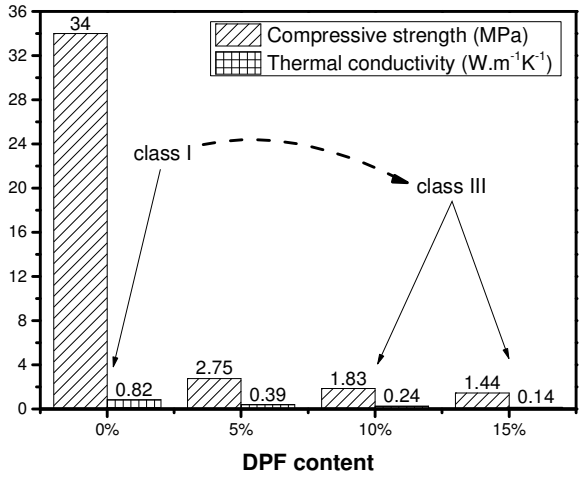


Fig6. Thermal and mechanical properties of cement-DPF composites.

- **Gypsum based matrix-DPF**

The results of DPF reinforcement with gypsum based matrix are shown in Fig. 7. It can be noticed that the reinforcement with date palm fibers in the studied range (0%-10%) affected strongly the thermal conductivity – it decreased by around 61%. On the other hand, this behavior is accompanied with a slightly decrease in compressive strength – by about 31%. Thus, the composites showed an improvement in their insulating behavior with increasing fibers content while maintaining their structural behavior since their compressive strength did not decrease below 3.5 MPa as required in RILEM classification.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

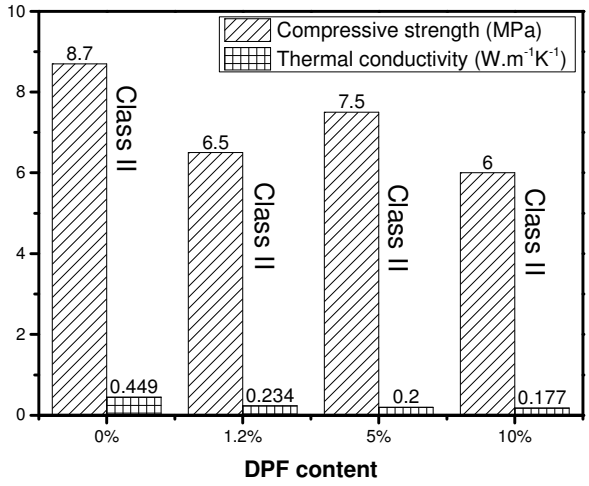


Fig7. Thermal and mechanical properties of gypsum-DPF composites.

All the composites shown in Fig. 7 are classified as class II. The attractive behavior observed is the reduction in the thermal conductivity below 0.3 $W.m^{-1}K^{-1}$ – the limit required for class III. This behavior makes the DPF composites more attractive for structural and insulating applications with high efficiency for thermal insulation. It can be concluded that the mix with 5% DPF allows obtaining a composite with good thermal and mechanical properties.

- **Lime based matrix-DPF**

The mechanical and thermal properties of lime based plaster reinforced with different contents of DPF are shown in Fig. 8. A decrease in thermal conductivity and compressive strength is observed with using natural fibers as natural reinforcement. The compressive strength and thermal conductivity of raw lime based matrix (i.e. with 0% DPF) have been determined by extrapolation.

Raw lime based matrix can be classified as class III with low compressive strength of 1.312 MPa and very high thermal insulation capacity (low thermal conductivity of 0.265 $W.m^{-1}K^{-1}$). By adding 20% of date palm fibers, the composite remains in class III with no valuable change in thermal conductivity (reduction estimated by only 24%). On the other hand, above 20% of fibers reinforcement, the composites lose their applicability for insulating according to RILEM (i.e. belong to no class), since their estimated compressive strength is below 0.5 MPa. Thus, the reinforcement of lime based matrix with 20% DPF may be considered as the maximum limit in order to obtain materials with insulating behavior dedicated for construction.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

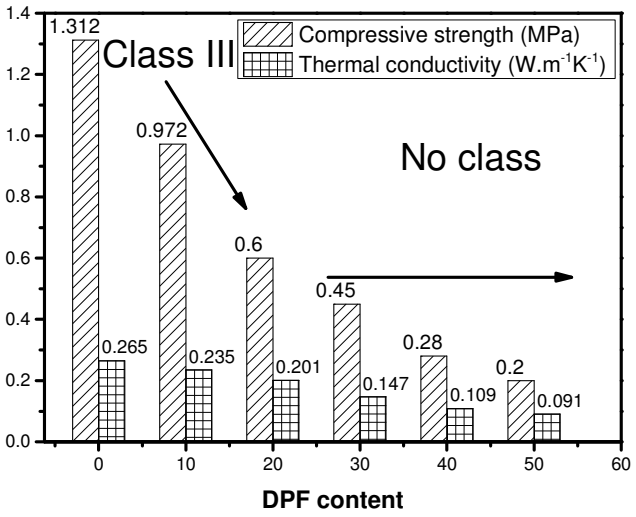


Fig8. Thermal and mechanical properties of lime-DPF composites.

- **Earth based matrix-DPF**

The reinforcement using different contents of DPF in earth based matrix contributes in the development of biocomposites that have good thermal insulation behavior, as shown in Fig. 9. Some new points (compressive strength; thermal conductivity) have been estimated by extrapolation.

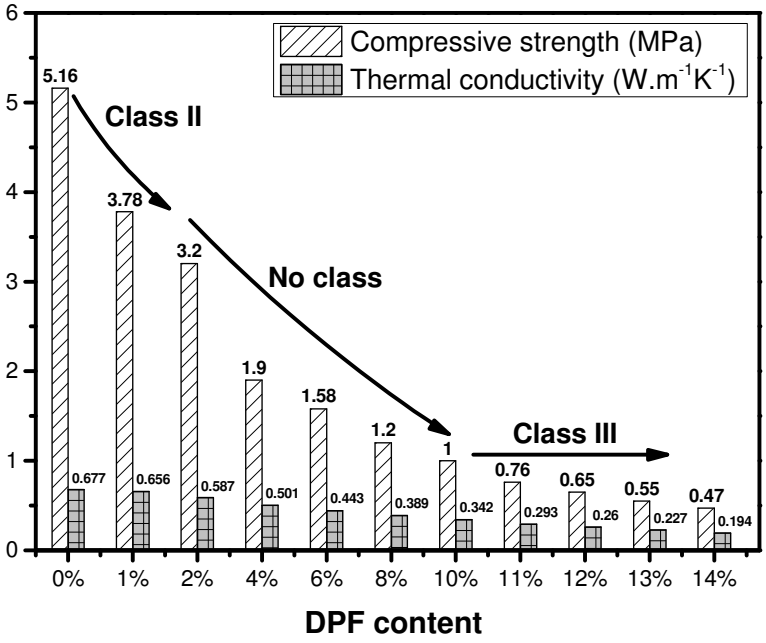


Fig9. Thermal and mechanical properties of earth-DPF composites.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Adding DPF to earth based matrix affects strongly the compressive strength of the final material. Below 2% of DPF, the earth-DPF composites can be dedicated for structural and insulating (class II) with compressive strength above 3.5 MPa and thermal conductivity below 0.75 $W.m^{-1}K^{-1}$. On the other hand, in the range of 11%-13% of DPF, the earth-DPF composites can be dedicated for only insulating applications (class III) with low compressive strength. In the range 2%-10% of DPF, no applications for the developed composites can be classified.

Suggested biocomposites for class II

The products that belong to class II are those suitable for structural and insulating applications. Many developed products in Algeria with DPF are belonging to this class. However, few of them are attractive due to many criteria: (i) high possible compressive strength, (ii) thermal conductivity of/less than 0.75 $W.m^{-1}K^{-1}$, and (iii) low carbon footprint.

Fig. 10 indicates that some net (raw) composites are suitable for structural and insulating applications (class II). Among them, net earth based matrix. Net gypsum matrix is strongly recommended for class II with very low thermal conductivity, 0.449 $W.m^{-1}K^{-1}$ and high strength, 8.7 MPa. For net earth based matrix, the material can lose its class by adding DPF, thus, no more than 1% of DPF is recommended.

On the other hand, adding DPF strongly improved the thermal insulation capacity of gypsum based matrix, and the range recommended is 1.2-10%. For 10% DPF, the biocomposite gypsum-DPF has very low thermal insulation, 0.177 $W.m^{-1}K^{-1}$ with acceptable strength, 6 MPa.

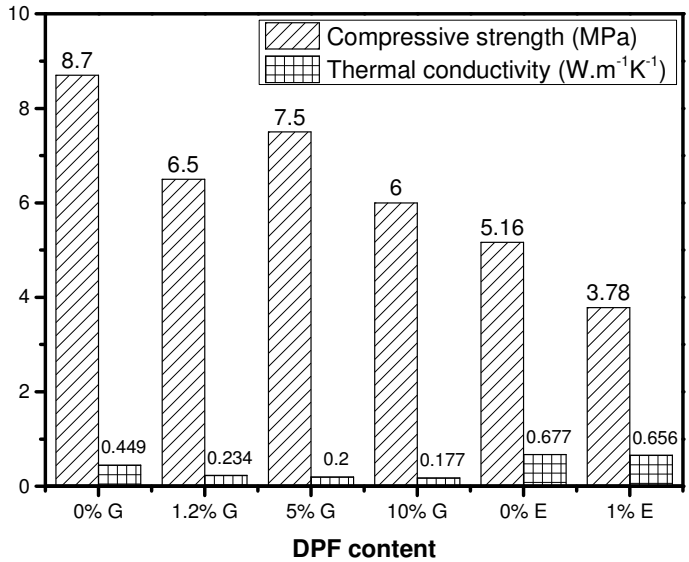


Fig10. Thermal and mechanical properties of all class II biocomposites. G-Gypsum based matrix; E-Earth based matrix.

The awareness about sustainable and green buildings encourages the choosing of building materials that are based on renewable components and have low environmental impact. In this context, earth, gypsum and lime based composites may be more attractive compared to cement based composites. Gypsum is one of the most environmentally friendly binders

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

(Krejsova, 2019), and also lime with a great eco-friendly option, and consequently they received an increased attention in building industry nowadays.

The interfacial DPF-gypsum matrix can be improved through the surface treatment of DPF, and thus a strong improvement in the thermal insulation capacity may be then accompanied with high mechanical properties.

Suggested biocomposites for class III

Among all the studied biocomposites, there are numbers of them suitable for insulating applications. However, among the class III biocomposites, there are few can be selected as best biocomposites for class III based on several criteria: (i) compressive strength above 0.5 MPa, (ii) low possible thermal conductivity, and (iii) the environmental impact.

Fig. 11 shows that the higher compressive strength biocomposites are those based on Portland cement with low thermal conductivity resulting of DPF. However, this biocomposite is based on cement, which is considered as a pollutant material with high environmental impact. Thus, development of cement with low CO_2 gas emission can make a strong progress in the area of high strength DPF-cement mortar for thermal insulating applications.

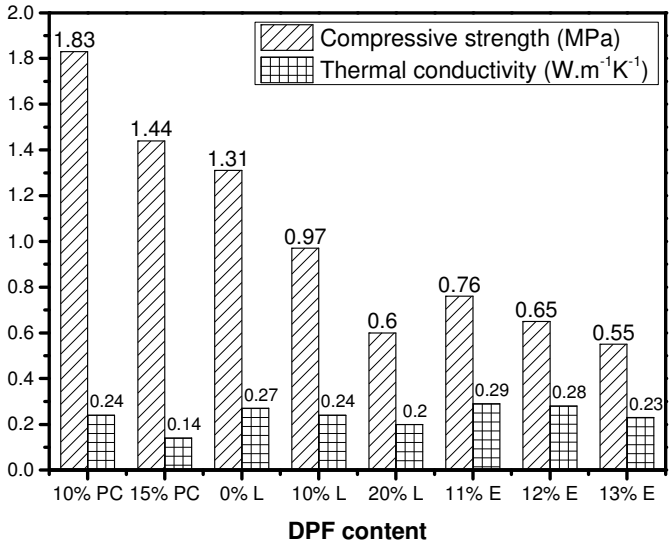


Fig11. Thermal and mechanical properties of all class III biocomposites. PC-Portland cement based matrix; L-Lime based matrix; E-Earth based matrix.

Net lime based matrix is a material suitable for insulating applications even without the reinforcement with natural fibers. However, low amount of DPF can slightly reduce the thermal conductivity: adding 20% of PDF to lime based matrix reduces the thermal conductivity by only 26%. Thus, to make a strong improvement in thermal insulation, a big amount of DPF should be added (above 20%). In this area, DPF-lime based matrix is strongly recommended for thermal insulating applications. Besides, lime is considered environmentally friendly material with a low energy required for production; it is worthy to mention also that lime absorbs CO_2 as it cures, and it can be re-used and recycled. The

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

reduction of compressive strength due to adding DPF can be overcome by surface treatment of DPF to improve the interfacial contact between fibers and matrix. Based on the results obtained on hemp fibers, it was observed that the modifications induced by specific chemical treatments (EDTA, NaOH) played a major role in the strengthening of lime-fibers (Le Troëdec, 2009).

Earth based matrix is another eco-friendly option. It is the most sustainable and environmentally friendly product because it is usually local, non toxic and completely natural. Raw earth studied in this paper cannot classified as insulating material since the thermal conductivity is higher than 0.30 $W.m^{-1}K^{-1}$, however, adding DPF to a certain limit (11-13%) makes the product finally suitable for insulating applications (class III).

Conclusion:

The main reasons of choosing date palm fibers as natural reinforcement of many based binders are their natural character, biodegradable, low cost and renewable product. The focus is orienting towards enhancing the thermal insulation capacity of building materials and consequently rationalization the energy consumption associated with heating/cooling in buildings. Date palm fibers composites have a big contribution in this area. Thermal conductivity and compressive strength are among the most important factors used to classify the developed composites for structural and/or insulating applications.

This paper showed that not all the developed composites using date palm fibers in Algeria can have a positive effect with respect to the thermal insulation and structural applications in buildings and the environmental impact. For insulating applications, it was well observed that lime based matrix reinforced with limited content of date palm fibers can be the best choice. The reason behind that is the low carbon footprint of lime compared to Portland cement. Another eco-friendly product can be chosen for insulating applications, earth-DPF. For structural and insulating applications, gypsum based matrix reinforced with date palm fibers can be chosen. Gypsum is one of the most environmentally friendly binders, and adding date palm fibers can strongly improve the insulating properties of the product. Earth based matrix reinforced with date palm fibers showed attractive behavior in this area, but the used natural fibers should not exceed 1%. New studies should be more concerned with the enhancement of the strength of lime-DPF, gypsum-DPF by enhancing the interfacial bonding between the fibers and the matrix.

References:

Ramlee N. A., Naveen J., and Jawaid M. (2021), *Potential of oil palm empty fruit bunch (OPEFB) and sugarcane bagasse fibers for thermal insulation application – A review*, Construction and Building Materials, **(271):** 121519.

Schiavoni S., D'Alessandro F., Bianchi F., and Asdrubali F. (2016), Insulation materials for the building sector: A review and comparative analysis, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **(62):** 988-1011.

APRUE (2017), *LA CONSOMMATION ÉNERGÉTIQUE FINALE, Chiffres clés Année 2017*, Agence nationale pour la Promotion et la Rationalisation de l'Utilisation de l'Energie, Algérie.

Agoudjil B., Benchabane A., Boudenne A., Ibos L., and Fois M. (2011), *Renewable materials to reduce building heat loss: Characterization of date palm wood*, Energy and Buildings, **(43):** 491-497.

Chikhi M., Agoudjil B., Boudenne A., and Gherabli A. (2013), *Experimental investigation of new biocomposite with low cost for thermal insulation*, Energy and Buildings, **(66):** 267-273.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Benmansour N., Agoudjil B., Gherabli A., Kareche A., and Boudenne A. (2014), *Thermal and mechanical performance of natural mortar reinforced with date palm fibers for use as insulating materials in building*, Energy and Buildings, **(81):** 98-104.

Haba B., Agoudjil B., Boudenne A., and Benzarti K. (2017), *Hygric properties and thermal conductivity of a new insulation material for building based on date palm concrete*, Construction and Building Materials, **(154):** 963-971.

Kareche A., Agoudjil B., Haba B., and Boudenne A. (2020), *Study on the Durability of New Construction Materials Based on Mortar Reinforced with Date Palm Fibers Wastes*, Waste and Biomass Valorization, **(11):** 3801-3809.

Belakroum R., Gherfi A., Kadja M., Maalouf C., Lachi M., El Wakil N., and Mai T. H. (2018), *Design and properties of a new sustainable construction material based on date palm fibers and lime*, Construction and Building Materials, **(184):** 330-343.

Khoudja D., Taallah B., Izemmouren O., Aggoun S., Herihiri O., and Guettala A. (2021), *Mechanical and thermophysical properties of raw earth bricks incorporating date palm waste*, Construction and Building Materials, **(270):** 121824.

Santarelli M. L., Sbardella F., Zuena M., Tirillò J., and Sarasini F. (2014), *Basalt fiber reinforced natural hydraulic lime mortars: A potential bio-based material for restoration*, Materials & Design, **(63):** 398-406, 2014/11/01/ 2014.

RILEM (1978), *Functional classification of lightweight concretes*, RILEM Publications SARL.

Fonseca Coelho A. W., da Silva Moreira Thiré R. M., and Araujo A. C. (2019), *Manufacturing of gypsum–sisal fiber composites using binder jetting*, Additive Manufacturing, **(29):** 100789.

Iucolano F., Liguori B., Aprea P., and Caputo D. (2018), *Thermo-mechanical behaviour of hemp fibers-reinforced gypsum plasters*, Construction and Building Materials, **(185):** 256-263.

Sair S., Mandili B., Taqi M., and El Bouari A. (2019), *Development of a new eco-friendly composite material based on gypsum reinforced with a mixture of cork fibre and cardboard waste for building thermal insulation*, Composites Communications, **(16):** 20-24.

Suresh Babu K. and Ratnam C. (2021), *Mechanical and thermophysical behavior of hemp fiber reinforced gypsum composites*, Materials Today: Proceedings.

Dénes T.-O. and Tămaş-Gavrea D.-R. (2020), *Mechanical Properties of Lime Based Composites,* Procedia Manufacturing, **(46):** 19-26.

Bella G. Di, Fiore V., Galtieri G., Borsellino C., and Valenza A. (2014), *Effects of natural fibres reinforcement in lime plasters (kenaf and sisal vs. Polypropylene)*, Construction and Building Materials, **(58):** 159-165.

Formisano A., Chiumiento G., and Fabbrocino F. (2019), *Experimentation on Lime Mortars Reinforced with Jute Fibres: Mixture Workability and Mechanical Strengths*.

Tămaş-Gavrea D.-R. and Dénes T.-O. (2020), *Mechanical, Thermal and Acoustical Properties of an Innovative Lime-Wool Composite*, Procedia Manufacturing, **(46):** 402-409.

Castro J. and Naaman A. E. (1981), *Cement Mortar Reinforced with Natural Fibers*, ACI Journal Proceedings, **(78)**.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Juárez C., Durán A., Valdez P., and Fajardo G. (2007), *Performance of "Agave lecheguilla" natural fiber in portland cement composites exposed to severe environment conditions*, Building and Environment, **(42):** 1151-1157.

Ruano G., Bellomo F., López G., Bertuzzi A., Nallim L., and Oller S. (2020), *Mechanical behaviour of cementitious composites reinforced with bagasse and hemp fibers*, Construction and Building Materials, **(240):** 117856.

Ajouguim S., Talibi S., Djelal-Dantec C., Hajjou H., Waqif M., Stefanidou M., and Saadi L. (2021), *Effect of Alfa fibers on the mechanical and thermal properties of compacted earth bricks*, Materials Today: Proceedings, **(37):** 4049-4057.

Benzerara M., Guihéneuf S., Belouettar R., and Perrot A. (2021), *Combined and synergic effect of algerian natural fibres and biopolymers on the reinforcement of extruded raw earth*, Construction and Building Materials, **(289):** 123211.

Laborel-Préneron A., Aubert J. E., Magniont C., Tribout C., and Bertron A. (2016), *Plant aggregates and fibers in earth construction materials: A review*, Construction and Building Materials, **(111):** 719-734.

Olacia E., Pisello A. L., Chiodo V., Maisano S., Frazzica A., and Cabeza L. F. (2020), *Sustainable adobe bricks with seagrass fibres. Mechanical and thermal properties characterization*, Construction and Building Materials, **(239):** 117669.

Zak P., Ashour T., Korjenic A., Korjenic S., and Wu W. (2016), *The influence of natural reinforcement fibers, gypsum and cement on compressive strength of earth bricks materials*, Construction and Building Materials, **(106):** 179-188.

Krejsova R. S. H. J., Dolezelova M., Vimmrova A. (2019), *Environmentally friendly lightweight gypsum-based materials with waste stone dust*, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications, **(233)**: 258-267.

Le Troëdec M., Peyratout C. S., Smith A., and Chotard T. (2009), *Influence of various chemical treatments on the interactions between hemp fibres and a lime matrix*, Journal of the European Ceramic Society **(29)**: 1861-1868.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

MECHANICAL PROPERTIES OF NANO FILM DEPOSITED ON QUARTZ AND COPPER SUBSTRATES

Amel GACEM,
Dr, Faculty of Sciences, Department of Physics, 26 Road El Hadaiek, 21000
e-mail: gacem_amel@yahoo.fr

Zakaria HADEF
Dr, Faculty of Sciences, Department of Physics, 26 Road El Hadaiek, 21000

Kenza KAMLI
Dr, Faculty of Sciences, Department of Physics, 26 Road El Hadaiek, 21000

Abstract:
Thin films and coatings, which are characterized by small thicknesses that could vary from few atomic layers to some micrometers, could greatly modify substrate properties over which they are deposited. Significant efforts have been devoted to the development of and characterization of coatings and tin film systems that could possess distinct properties from their bulk material. Microscopic mechanisms based on the relation structure-physical properties of layers are not well understood for a great number of systems: metal/metal, metal/ceramics, metal/semiconductor, oxide/semiconductor or oxide/metal. Elastic parameters (density, wave velocities, mechanical constants, etc.) of layers and coatings, which are of great importance in several modern applications, are difficult to investigate by traditional destructive methods. In this work, we report an extensive study of mass density variations with increasing thickness of many films (Al, AlN, Cr, Cu, Al_2O_3 and ZnO) deposited on *both* substrates*:* quartz *and* cooper. From, the analysis and the quantification of results, it was found that the mass-density showed dispersive behaviours: increasing layer thickness leads to initial increase (or decrease) of the density (according to layer/substrate combination) followed by a saturation region. Moreover, we determined analytical density-thickness relations that could be used to determine the mass density of the layer by just knowing its thickness and the bulk density. Thus, they would be of great importance in the determination of elastics parameters of films systems.

Keywords: Thin films, Mass density, Ultrasonics, Elastics modulus.

Introduction:

The quantitative study of the mechanical properties of thin films is done by the use of acoustic microscope (SAM), consists of a transducer, a delay line completed by a spherical creedmoor acting as a lens. It allows making a qualitative and quantitative material analysis to acquire, store and process a large amount of information about the phenomena of interference between ultrasonic waves and samples analysed (Sinnott S.B, 2003). This micro-characterization is performed by the use of the acoustic signature V(z), also referred to as the acoustic material signature, which is a record of the magnitude of transducer output, V, as a function of the distance, z, between the lens and the specimen surface (Zinin P.V, 2001). The

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

decrease in the distance of defocusing, z, causes periodic variations in curves of output voltage. The knowledge of thickness and physical properties of a thin film is an important task for scientists since they could differ drastically from those of their bulk parents (Naidich Y, 2005). Despite good understandings and great mastering of many physical properties of layers and coatings, their elastic and structural parameters (surface wave velocities, densities, thickness, young's modulus, shear modulus, Poisson ratio, etc.) are still less understood; they are difficult to investigate via classical destructive methods (Comte C, 2002). In this context, we investigate the effect of layers thicknesses, h, on their elastic parameters. Several substrates (Al_2O_3, Si, Cu or Quartz) and layers (Al, SiO_2, ZnO, Cu, AlN, SiC and Cr) were considered.

Description of samples:

The samples select are structures of thin films deposited on substrates, these coatings have thicknesses ranging from a few atomic layers to 10 microns (depending on the frequency of vibration used), and can modify the properties of the substrate on which they are deposited. To do this, we have selected five substrates of different densities, $\rho_{sub.}$ (quartz, silicon, Sapphire, magnesium oxide, stainless steel (ss) and copper); on which a wide variety of thin films (AlN, AL, Cr, Cu, SiC, SiO_2, Si_3N_4, and ZnO), characterized by thickness characterised by different densities, $\rho_{lay.}$, are deposited. On those, we get five typical families characterized by the above five substrates, their physical properties are strongly dependent on the thickness of thin films (Table1) (Briggs A, 1995).

Layer/substrate	$\rho_{Lay.}/\rho_{sub}$	V_{RC}/V_{RS}
Cr/Si	3.13	1.19
Cr/ Al_2O_3	1.81	0.65
Cu/quartz	4.04	0.62
Cu/Si	3.87	0.45
Cu/Al_2O_3	2.24	0.38
ZnO/Quartz	2.55	0.81
ZnO/Al_2O_3	1.41	0.49
ZnO/Si	2.44	0.59

Table 1 Ratios values of mass densities and Rayleigh velocity of different material.

Determination the velocity surface acoustic waves:

The theoretical study of the propagation of acoustic waves, in structures thin film/substrate, have been carried out via scanning acoustic microscope, working in reflexion

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

mode, an operating frequency of 158 MHz, water as a coupling liquid and a 50° opening angle of the acoustic lens. The theoretical method of simulation is summarized in three successive stages: (i) calculation of reflection coefficient R(θ), for several structures having different thicknesses of layer, varying from zero to twice the layer transverse wavelength changing ($2\lambda_T$); (ii) calculation of V(z) curve (known as acoustic materials signatures); and (iii) spectral analysis of these curves via fast Fourier transform treatment. Subsequently, the ultrasonic velocities, V_p, of propagating modes can be determined by the following relationship (Sheppard C. G. R, 1981):

$$V_P = V_{liq}\{\ 1 - (1- (V_{liq}/2f\ \Delta z)^2)^{1/2}\} \qquad (1)$$

Where V_{liq} is the longitudinal velocity in the coupling liquid and the special period, Δz, between two successive peaks (or two successive dips) in the V(z) curves. Fig. 1 illustrates typical calculated results of the influence of layer thickness, h, normalized to the transverse wavelength, λ_T, on phase velocities of different modes: longitudinal (V_L), transverse (V_T) and Rayleigh (V_R) for Al/quartz: V_L (●), V_T (■) and V_R (▲) and for AlN/Cu: V_L (○), V_T (□) and V_R (▲). It can clearly be seen from Fig. 1a that the phase velocities of all modes decrease initially then saturate, describing the loading effect phenomenon (or negative dispersion). The stiffening effect (positive dispersion) is better illustrated in Fig. 1b for the AlN/Cu with an initial increase followed by a saturation region. The SAW velocity, which is an elastic property, depends strongly on the atomic structure of the medium into which the wave propagates. Hence, each thickness modification would introduce a variation not only in phase velocity but also in other physical properties (such as density or elastic constants) of layers/substrate structure (Gacem A, 2009).

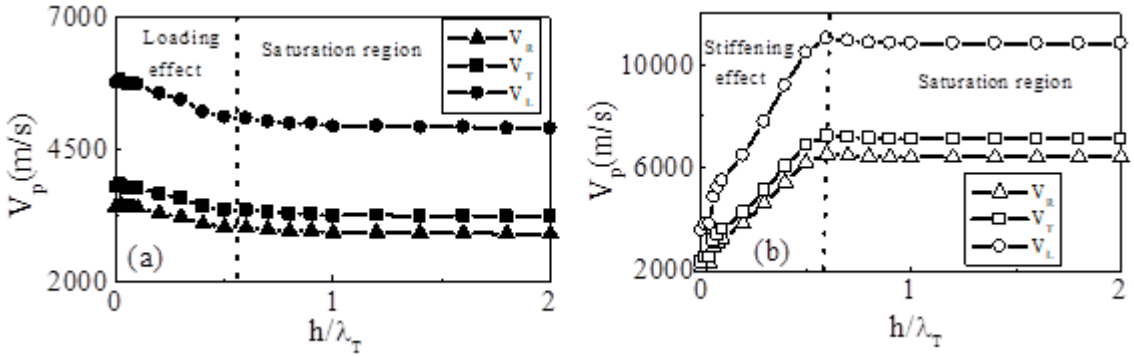


Fig.1 Influence of normalized layer thickness on phase velocities for :(a) Al/quartz: V_L (●), V_T (■) and V_R (▲) and (b) AlN/copper: V_L (○), V_T (□) and V_R (▲).

Mass density dispersion with film thickness:

A qualitative and quantitative investigation of the influence of thickness on layer density is presenting for different combinations of layers on substrates. The density showed negative (Fig. 2a) and positive dispersive (Fig. 2b) behaviours with thickness in a similar way as velocity dispersion curves. Analytical and universal expressions describing the exponential evolution of $\rho = f(h/\lambda_T)$ were proposed. This formula can be expressing in the same manner with an exponential dependence of the form:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$\rho = \rho_{Lay.} \{1 +. [(\rho_{Sub.}/\rho_{Lay.}) - 1]\} \exp [-(h/\lambda_T)/\alpha] \quad (2)$$

The great importance of this general formula, describing the variation of the layers density as a function of their thickness, lies in its universality and its eventual generalization to the investigated substrates.

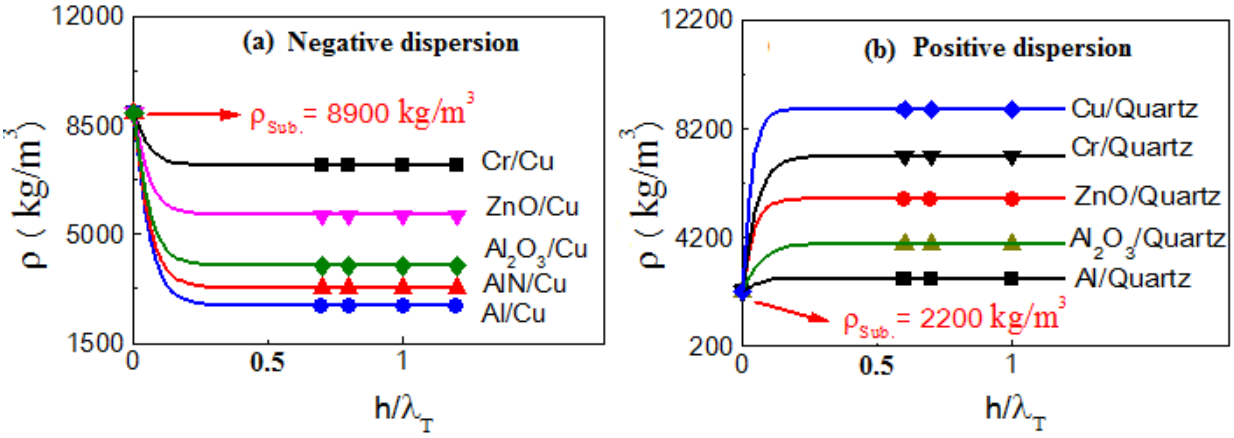


Fig.2 Negative and density dispersion with normalized thickness h/λ_T for a great number of layers (Al, Al_2O_3, ZnO, Cr, and AlN) deposited on different substrates (Quartz and Copper).

Thickness effects on elastic constants:

In the domain of elasticity, deformations are fully reversible, since a material subjected to external forces changes shape, but finds its original shape when the forces are withdrawn. After the setting in tension of a material under a stress (σ_z) parallel to the axis oz, there will be an elementary elongation dz, following the direction of the axis oz and similarly, in the direction's ox and oy, of the elementary shortening equal to dx and dy are generated (Fig. 3) (Comte C, 2002).

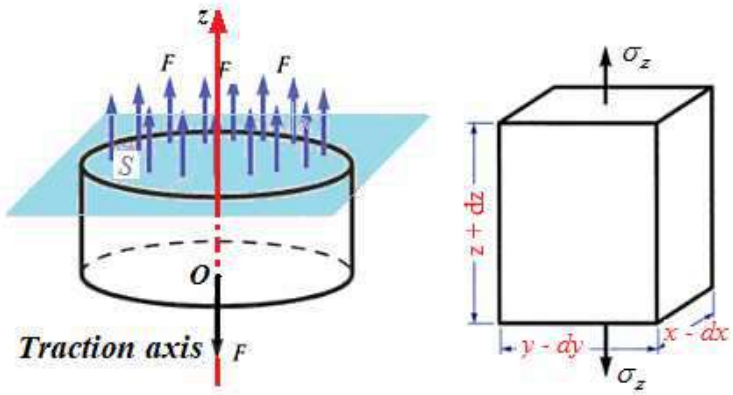


Fig.3 Forces exerted on the surface S perpendicular to the tensile axis (oz) for a cylindrical material

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

The importance of knowing acoustic parameters, in particular surface acoustic wave velocities and density materials, lies in their use to determination of both E and G, by the following relations (Almohammadi H, 2018):

$$E = \rho V_T^2[3 - 4(V_T/V_L)^2/1- (V_T/V_L)] \quad (3)$$

$$G = \rho V_T^2 \quad (4)$$

It should be noted that for the permissible range of the Poisson ratio from 0 to 0.5, the Rayleigh velocity varies from 87 to 95 % of transverse velocity (Briggs G. A. D, 2010), expression for E is obtained directly with, V_R of the form (Doghmane M, 2006) :

$$E = 2.99\ \rho\ V_R^2 \quad (5)$$

We measured both the velocity of Rayleigh wave at f =158MHz and the densities. Therefore, we have recovered directly determine the variation of Young's modulus (E), for several layers (AlN, SiC, Si_3N_4, Al, and Cr) deposited on cooper (Fig. 4a) and quartz (Fig. 4b) substrates. With this method of calculation, we could determine the dispersive behaviour of the function $E = f\ (h/\lambda_T)$. For each structure, at zero thicknesses, the Young modulus corresponds to the modulus substrate, and he believes as the thickness increases to reach a constant value equal to that of the layer when h is greater than the length of transverse wave.

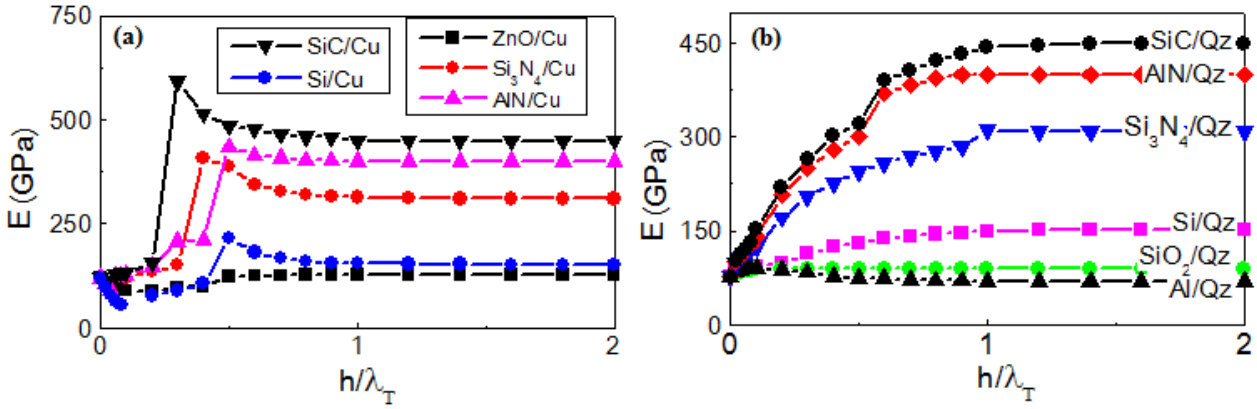


Fig.4 Young modulus dispersion curve for: different layers (Al, AlN, SiC, Al, Si_3N_4, ZnO and Si) deposited on: (a) quartz substrate and (b) cooper substrate.

Conclusions:

The Court of our study, we demonstrated the influence of thickness of thin films on acoustic parameters such as surface acoustic wave velocities. Also, we have could quantify the dispersive behaviour of the density of thin films by an analytical and universal expression describing the evolution of the function $\rho = f\ (h/\lambda_T)$. Thus, by the association of the two fundamental parameters (Rayleigh velocity V_R and density ρ), we have calculated and determine Young's modulus of several layers belonging to various type of materials. From which, a dispersive behaviour of variant $E = f\ (h/\lambda T)$ was observed and highlighted by curves describing the influence of thicknesses of the layers on their Young's modulus.

References:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Sinnott S.B, Dickey E. C (2003), *Ceramic/Metal Interface Structures and their Relationship to Atomic- and Mesoscale Propertie*s, Mat. Sci. Eng. R, 43, p.1.
Zinin P.V (2001), *in Handbook of: Elastic Properties of Solids, Liquids and Gases*, Ed. Levy M, Bass H.E and Stern R.R , Academic Press, New York,(2001), p. 187.
Naidich Y (2005*), Current Opinion in Solid State and Materials Science*, **9**, Iss. 4–5: 161.
Briggs A (1995*), Advances in Acoustic Microscopy*, Plenum Press, New York.
Sheppard C. G. R and T. Wilson T (1981), Appl. Phys. Let., **38**, No. 11: 884.
Gacem A, Doghmane A, Hadjoub Z (2009) , J. Optoelectron. Adv. Mater. Procedia, 1(3), p. 412.
Comte C, Stebut J. V (2002), *Microprobe-Type Measurement of Young's Modulus*, Surface and Coating Technology, Vol. 154,), p. 42.
Briggs G. A. D and Kolosov O. V (2010), Acoustic Microscopy, Oxford: Oxford Univ. Press.
Almohammadi H, Amirfazli A (2018), *Sessile drop evaporation under an electric field.*, coll Surf A, 580–585.
Doghmane M, Hadjoub F, Doghmane A, and Hadjoub Z (2006), *Mater. Lett*., 61.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

MODELISATION DE L'ECHANGE THERMIQUE DES NANO FLUIDES DANS DES CAVITES INCLINEES

Djamila BENYOUCEF
Département du Socle Commun ST, Faculté de Technologie, Université Mostapha Benboulaid Batna 2, e-mail : d.benyoucef@univ-batna2.dz

Afaf DJARAOUI
Département du Socle Commun ST, Faculté de Technologie, Université Mostapha Benboulaid Batna 2, e-mail : d.benyoucef@univ-batna2.dz

Samira NOUI
Département de Physique, Faculté des sciences de la matière, Université El-Hadj Lakhdar, Batna 1, e-mail : abdou.demagh@gmail.com

Résumé :
L'analyse de l'échange thermiques de nano fluides (Eau + CuO) par convection naturelle a été étudiée numériquement dans des cavités inclinées contenant deux parois verticales différentiellement chauffées. Les calculs sont effectués dans le cas de l'approche monophasique et supposent que le nano fluide Newtonien. Des simulations numériques sont effectuées pour explorer les effets du nombre de Rayleigh ($10^3 \leq Ra \leq 10^5$), de la fraction volumique des nanoparticules ($0 \leq \phi \leq 0.2$) et de l'angle d'inclinaison dans les deux sens horaire et antihoraire ($30° \leq \alpha \leq 120°$ et $-30° \leq \alpha \leq -120°$; respectivement) sur ce genre de cavités qui visent généralement à améliorer le taux de transfert thermique. L'étude a été réalisée pour les cas bidimensionnel basée sur le code CFD. Les résultats numériques ont été comparés et validés avec des travaux existant dans la littérature et un bon accord a été obtenu. Ils sont également présentés sous forme de cartes thermiques et dynamiques, profiles de vitesse et du Nombre de Nusselt moyen sur la paroi chaude.

Key words: CFD, Transfert thermique, Nano fluides, Convection naturelle, Modèle monophase.

Introduction:

Le transfert de chaleur par convection naturelle dans une cavité confinée a suscité un grand intérêt théorique, expérimentale et numérique considérable pour sa capacité à résoudre de nombreux phénomènes naturels et applications industrielles. Grâce à une large bibliographies, nous avons constaté que ce mode de transfert dans diverses formes géométriques a reçu une grande attention jusqu'à présent, suite aux expériences de Benard et à l'analyse théorique de Rayleigh.

La présence de particules d'oxydes métalliques ou métalliques de taille nanométrique dans un fluide caloporteurs sont appelés nano fluide qui est d'abord utilisé par Choi (1995), ²contribue à l'amélioration des transferts thermique dans les échanges thermiques (Kakaç (2009)). En ce qui concerne ce dernier paramètre, une revue globale sur l'amélioration des transferts de chaleur suite à l'augmentation de la conductivité thermique dans la convection naturelle peut être consultée (Ho (2008)). Des études sur l'effet de la concentration des nanoparticules (la fraction volumique) sur l'augmentation de la conductivité thermique ont été

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

menées par Lee (1999) et Xuan (2000) et ont donné des valeurs entre 1 et 5% seulement pour une amélioration de plus de 20% des transferts thermiques.

Les études sur la convection naturelle utilisant des nano fluides dans des cavités inclinées sont très limitées et sont liées à des formes géométriques différentiellement chauffées. Aminossadati (2005) a étudié numériquement l'écoulement convectif naturelle dans une enceinte inclinée simulant à un dispositif électronique incliné. Ils ont montré que le fait de placer l'enceinte à différentes orientations affectait significativement sur le taux de transfert thermique. Ben-Nakhi (2006) a fait valoir que l'inclinaison de l'enceinte affectait considérablement les champs d'écoulement et de température ainsi que les caractéristiques de transfert de chaleur d'une enceinte cloisonnée. Récemment, Jeng (2009) a présenté une étude expérimentale et numérique de la convection naturelle transitoire due au transfert de masse dans des enceintes inclinées et a montré que les lignes de courant et la concentration de fluide varient avec l'angle d'inclinaison. Ghasemi (2009) ont étude numériquement le transfert thermique par convection naturelle dans une cavité carrée inclinée remplie d'un nano fluide (eau + CuO). L'influence des paramètres de contrôle tels que le nombre de Rayleigh, l'angle d'inclinaison et la fraction volumique solide sur les caractéristiques de transfert de chaleur est étudiée. Les résultats indiquent que l'ajout de nanoparticules dans l'eau pure améliore ses performances de transfert de chaleur, aussi l'angle d'inclinaison a un impact significatif sur les champs thermique et dynamique à des nombres de Rayleigh élevés.

L'objectif principal de ce travail est de présenter numériquement l'effet de l'angle d'inclinaison et les autres paramètres de contrôles sur la distribution de température et l'écoulement du fluide dans une cavité différentiellement chauffées et remplies de nano fluides (eau + CuO). La validation est obtenue, l'effet des paramètres de contrôle sur l'écoulement du fluide et les champs thermiques sont recherchés.

Problématique :

On considère le problème physique schématisé dans la Fig. 1. Une cavité carrée bidimensionnelle, de coté H incliné par rapport à horizontal avec un angle α, remplie de nano fluide. Les parois actives de la cavité (pour $x = 0$ et $x = H$) sont maintenues à deux températures différentes T_C et T_F (avec $T_C > T_F$). Les parois horizontales (pour $y = 0$ et $y = H$) sont thermiquement isolées ($q = 0$). Dans la cavité, l'écoulement est induit par la force de flottabilité due à la différence de densité, qui résulte d'un gradient de température [20].

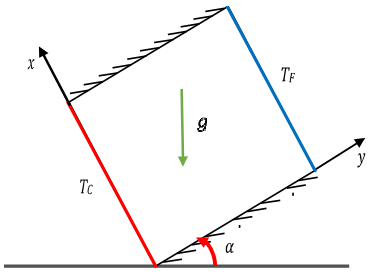


Fig1. Schéma du modèle physique.

Les propriétés thermophysiques du fluide de base et des nanoparticules sont données dans le Tableau 1.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

	ρ (Kg.m^{-3})	C_p(J.kg^{-1}. K^{-1})	k(W. m^{-1}. K^{-1})	β(K^{-1})
Eau	997.1	4.179	0.613	2.1×10^{-4}
CuO	6320	531.8	76.5	1.8×10^{-5}

Tableau 1. Propriétés thermophysiques du fluide de base et nanoparticules.

Les équations régissant le problème en régime permanent sont basées sur les lois de la masse, de la quantité de mouvement, de l'énergie et des modèles thermophysiques des nanofluides. Les forces de flottabilité sont prises en compte en appliquant l'approximation de Boussinesq. Selon les hypothèses de la littérature, ces équations sont écrites sous une forme dimensionnelle comme (Varol (2008)) :

Equation de continuité

$$\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}=0 \quad (1)$$

Equations de quantité de mouvement

x-direction:

$$\rho\left(u\frac{\partial u}{\partial x}+v\frac{\partial u}{\partial y}\right)=-\frac{\partial p}{\partial x}+\mu\left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right)\mp \rho\beta(T-T_F)g\sin\alpha \quad (2)$$

y-direction:

$$\rho\left(u\frac{\partial v}{\partial x}+v\frac{\partial v}{\partial y}\right)=-\frac{\partial p}{\partial y}+\mu_{nf}\left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 v}{\partial y^2}\right)+(\rho\beta)_{nf}(T-T_F)g\cos\alpha \quad (3)$$

Equation de l'énergie

$$\rho C_p\left(u\frac{\partial T}{\partial x}+v\frac{\partial T}{\partial y}\right)=k\left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\right) \quad (4)$$

The thermo-physical models

Masse volumique

$$\rho_{nf}=(1-\phi)\rho_f+\phi\rho_s \quad (5)$$

Conductivité thermique

$$k_{nf}=\frac{k_s+2k_f+2\phi(k_s-k_f)}{k_s+k_f-\phi(k_s-k_f)}k_f \quad (6)$$

Chaleur spécifique

$$(\rho C_p)_{nf}=(1-\phi)(\rho C_p)_f+\phi(\rho C_p)_s \quad (7)$$

Coefficient d'expansion thermique

$$(\rho\beta)_{nf}=(1-\phi)(\rho\beta)_f+\phi(\rho\beta)_s \quad (8)$$

Viscosité

$$\mu_{nf}=\frac{\mu_f}{(1-\varphi)^{2.5}} \quad (9)$$

Diffusivité thermique

$$\alpha_{nf}=\frac{k_{nf}}{(\rho C_p)_{nf}} \quad (10)$$

Le phénomène étudié est soumis aux conditions aux limites ci-dessous comme :

$$u=v=0 \text{ et } \frac{\partial T}{\partial x}=0 \quad \text{pour } x=0 \text{ et } 0\le y\le H \quad (11)$$

$$u=v=0 \text{ et } \frac{\partial T}{\partial x}=0 \quad \text{pour } x=H \text{ et } 0\le y\le H \quad (12)$$

$$u=v=0 \text{ et } T=T_C \quad \text{pour } y=0 \text{ et } 0\le x\le H \quad (14)$$

$$u=v=0 \text{ et } T=T_F \quad \text{pour } y=H \text{ et } 0\le x\le H \quad (15)$$

The local Nusselt number on the heat source can be defined as:

$$Nu=\frac{h_{nf}L}{K_{fp}} \quad \text{et} \quad h_{nf}=\frac{Q}{\Delta T} \quad (16)$$

The mean Nusselt number (Nu_m) is determined by integrating Nu_s along the hot wall.

$$Nu_m=\int_0^H Nu(x)\,dx \quad (17)$$

Matériaux et méthodes :

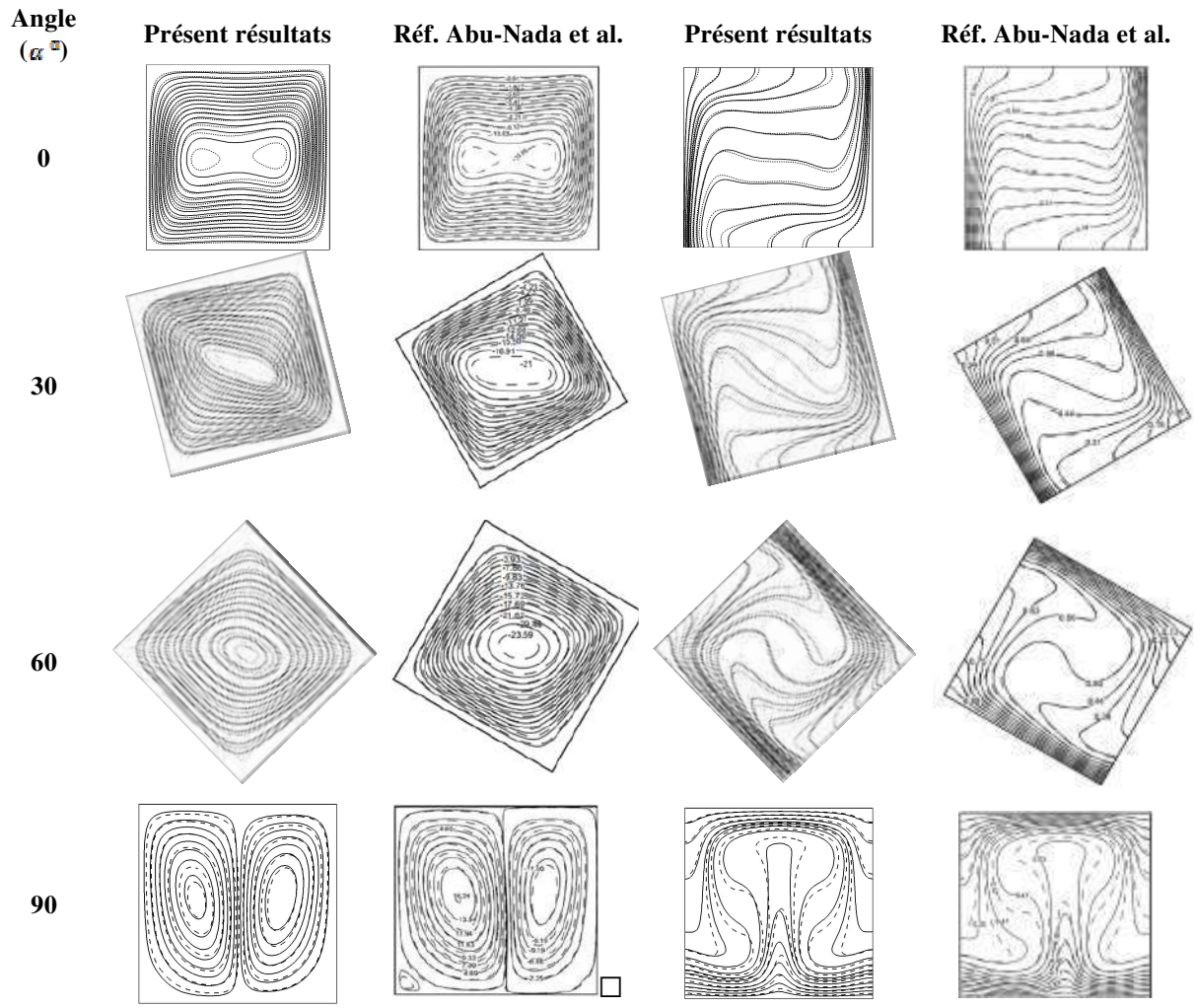
Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

La résolution numérique des équations gouvernantes ainsi que les conditions aux limites ont été discrétisées en utilisant la méthode des volumes finis décrite en détails par Patankar (1980). Le couplage entre les équations de continuité et de quantité de mouvement est effectué par l'algorithme SIMPLE. Les termes convectifs sont évalués par le schéma de Second Ordre Upwind. Le critère de convergence pour la procédure de résolution 10^{-6}. L'étude numérique a été implémentée dans un code CFD. L'effet de la résolution de la grille a été examiné afin de sélectionner la densité de grille appropriée. Des tailles de grille uniformes ont été utilisées.

Ra	10^5				
Maillage	20x20	40x40	60x60	80x80	100x100
Nu	6.3000	6.2498	6.2000	6.1973	6.1950

Tableau 2. Effet du maillage sur le Nusselt moyen (Eau + Cu, $\phi = 0.1$ et angle $\alpha = 0°$).



Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

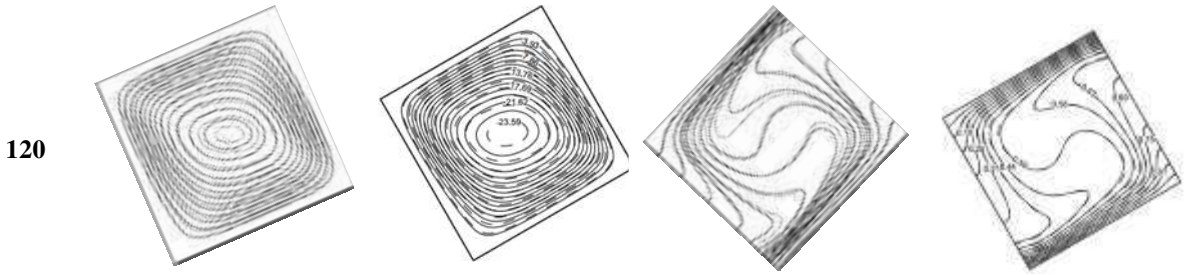


Fig2. Validation du présent résultat avec les résultats de Abu-Nada et al (2009), pour Ra = 10^5, (eau + Cu ($\phi = 0.1$)) en fonction de l'angle d'inclinaison ; a) Les lignes de courant ; b) Les isothermes.

Une vaste procédure de test de maillage a été menée pour garantir une solution indépendante du maillage. Le présent code a été testé pour l'indépendance du maillage en calculant le nombre de Nusselt moyen de la paroi chaude gauche. Le tableau 2 affiche les résultats d'indépendance du maillage sur le nombre de Nusselt moyen sur la paroi chaleur pour les différents maillages. L'erreur calculer n'est pas importante entre les derniers résultats de nombre de Nusselt et son pourcentage ne dépasse pas 2%. On constate qu'un maillage de (80x80) divisions sur les axes x et y d'orientations assure une solution indépendante. La simulation numérique a été validé avec les travaux d'Abu Nada et al. (2009).

La Fig. 2 (a et b) présentent la variation des lignes de courant et les contours de température. Les résultats ont été plotés pour le nombre de Rayleigh (Ra = 10^5), le nano fluide (eau + Cu) et une gamme d'angle d'inclinaison ($\alpha = 0°, 30°, 60°, 90°$ et $120°$) ont été comparés aux travaux d'Abu Nada et al. (2009). Les structures observées pour le champ dynamique sont identiques (un seul rouleau occupe tout le domaine de la cavité) pour tous les angles, sauf l'angle droite ($\alpha = 90°$) on observe deux cellules convectives conter-rotative.

Ra		10^5				
Angle		0°	30°	60°	90°	120°
Nu_{moy}	Abu-Nada et al. (2009)	6.1338	6.5084	6.0636	5.1739	6.0636
	Présent résultats	6.1707	6.5270	6.0168	5.2291	6.0168
Ecart relatif (%)		0.60	0.29	0.77	1.07	0.77

Tableau 3. Comparaison des résultats.

Les isothermes ont également des motifs variables. Le flux devient plus intense et distingué ce qui traduit le mode de transfert thermique convective dominant. La tendance incurvée est remarquable avec l'augmentation de l'orientation angulaire. Afin d'obtenir des résultats plus précis, le tableau 3 résume la variation du taux de transfert thermique (Nusselt moyen) sur la paroi chaude. Ces résultats ont été comparés avec les résultats de Abu-Nada et al (2009). Un excellent accord est en effet montré entre les résultats actuels et celle de la référence.

Résultats and discussions :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

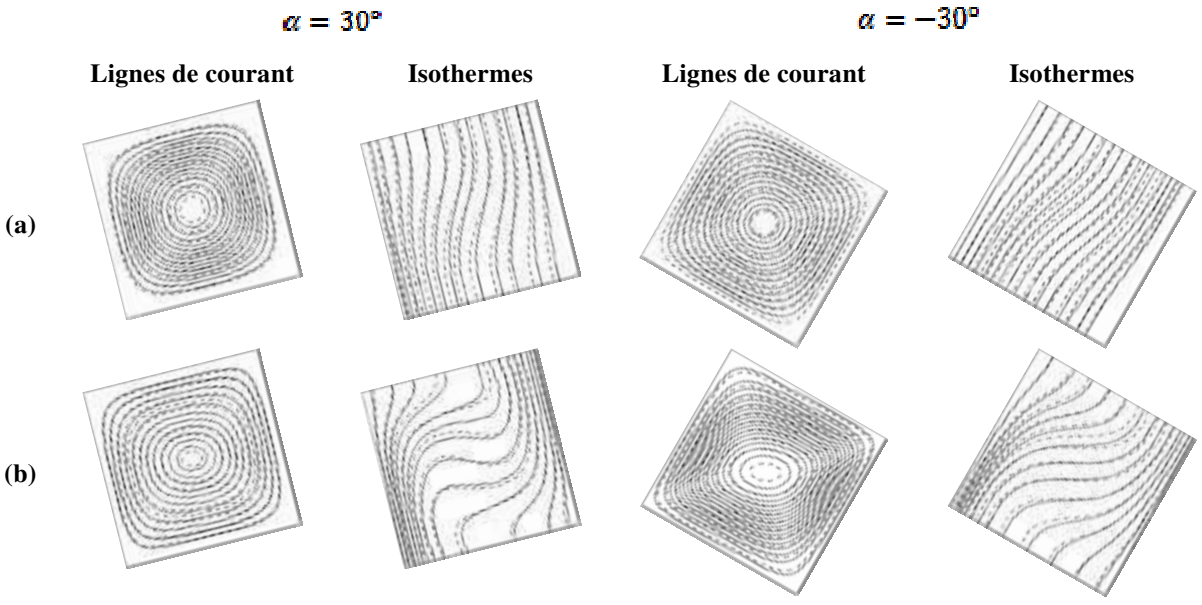
Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Après avoir validé avec succès le code de calcul, l'étape suivante consiste à étudier les effets de l'angle d'inclinaison de l'enceinte dans les deux sens horaire et antihoraire ($30° \leq \alpha \leq 120°$ et $-30° \leq \alpha \leq -120°$; respectivement), sur un nano fluide eau6-CuO remplissant une enceinte carrée inclinée bidimensionnelle. L'enceinte est chauffée différentiellement et les deux autres parois opposées sont adiabatiques. Des simulations ont été effectués pour différentes valeurs de fraction volumique de nanoparticule ($0 \leq \phi \leq 0{,}2$) et une gamme de nombres de Rayleigh ($10^3 \leq Ra \leq 10^5$). Les propriétés thermophysiques de fluide de base et de nanoparticules sont répertoriés dans le tableau 1.

Effet du nombre de Rayleigh :

Dans cette partie de l'étude, les parois verticales de la cavité sont différentiellement maintenues à deux températures $T_C > T_F$. L'influence du nombre adimensionnel Rayleigh est clarifiée par les champs thermique et dynamique pour les deux cas (eau pure (des lignes pointillées) et nano fluide (eau-CuO ($\phi = 0.1$) ; des lignes solides) et dans les deux sens d'orientations (horaire et antihoraire).

La Fig3. montre l'effet du nombre de Rayleigh sur les lignes de courant pour le cas d'un nano fluide eau + Cuo (avec une fraction volumique $\phi = 0.1$) et le cas de l'eau pure (tracé par des lignes solides et par des lignes pointillées, respectivement) et pour des angles ($\alpha = 30° et - 30°$) et $10^3 \leq Ra \leq 10^5$. Étant donné qu'une seule principale cellule de circulation centrale est formée à faible nombre de Rayleigh ($\mathbf{Ra = 10^3}$). Comme le montre les figures, la zone de circulation de la cellule augmente est devient ellipsoïdale avec l'augmentation du nombre de Rayleigh ($\mathbf{Ra = 10^5}$). Le sens d'orientation angulaire est clairement influé sur la forme et la taille de la cellule. Cette observation est évidente sur la forme elliptique dans le cas où la cavité est orientée dans le sens horaire. Dont la taille de ses cellules et plus large. L'ajout de nanoparticule affecte le diamètre de la cellule. Dans tous les cas, le flux tourne dans le sens horaire.



Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

(c)

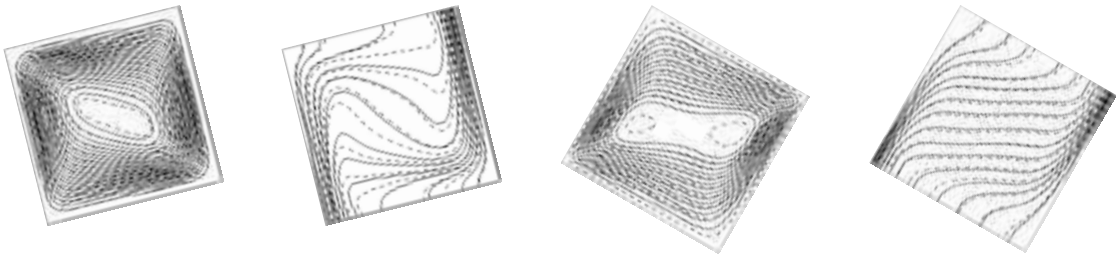
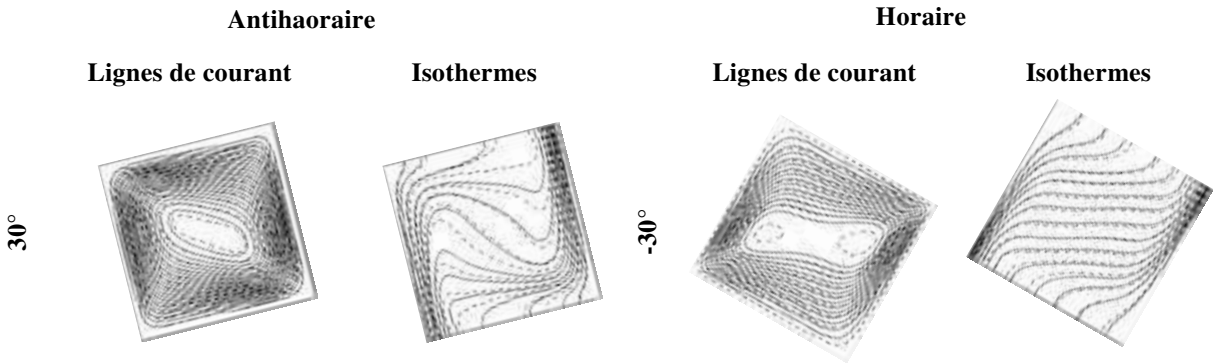


Fig3. Les lignes de courant et isothermes pour la cavité-remplie de nano fluide ($\phi = 0.1$; des lignes solides) et de l'eau pure ($\phi = 0\%$; des lignes pointillées) ; a) $Ra = 10^3$, b) $Ra = 10^4$, c) $Ra = 10^5$.

Étant noté par les cartes thermiques (les isothermes) que le transfert de chaleur par conduction est dominant dans la cavité à faible nombre de Rayleigh ($Ra=10^3$) grâce à la forme tendance à être droite. Au fur à mesure que le nombre de Rayleigh augmente, les isothermes deviennent plus courbées au milieu de la cavité jusqu'à $Ra=10^5$. Le mode de transfert thermique dominant est la convection. La tendance incurvée est remarquable dans l'orientation antihoraire. Cette caractéristique de courbure est affaiblie dans l'orientation horaire. La direction d'orientation de l'angle influe aussi sur l'intensité de flexion des isothermes. En effet, des valeurs plus élevées de conductivité thermique (par l'ajoute de nanoparticules) s'accompagnent de valeurs plus élevées de diffusivité thermique.

Effet de l'angle d'inclinaison :

Le comportement thermique et dynamique du nano fluide au sien de la cavié est influe par la grandeur géométrique angle d'inclinaison. La Fig4. plote les lignes de courant et les isothermes à différents angles d'inclinaison à $Ra = 10^5$ dans les deux sens d'orientations. Encore une fois, ces figures fait une comparaison entre le nano fluide (eau + CuO) ($\phi = 0.1$) et l'eau pur. On observe qu'une cellule singulière est formée dans la cavité où sa forme principale est sensible à l'angle d'inclinaison et à l'ajout de nanoparticules. Cette cellule est circulaire comme caractéristique dominante de l'écoulement du fluide ; la recirculation se fait dans le sens horaire. La forme de la cellule devient ellipsoïdale avec l'augmentation de l'angle d'inclinaison dans les deux sens (horaire et antihoraire). Aussi, les isothermes indiquent que le transfert thermique par convection devient plus affective suivant l'orientation antihoraire. Mais lorsque la cavité s'oriente dans le sens horaire ; la convection naturelle devient complètement absente dans le phénomène.



Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

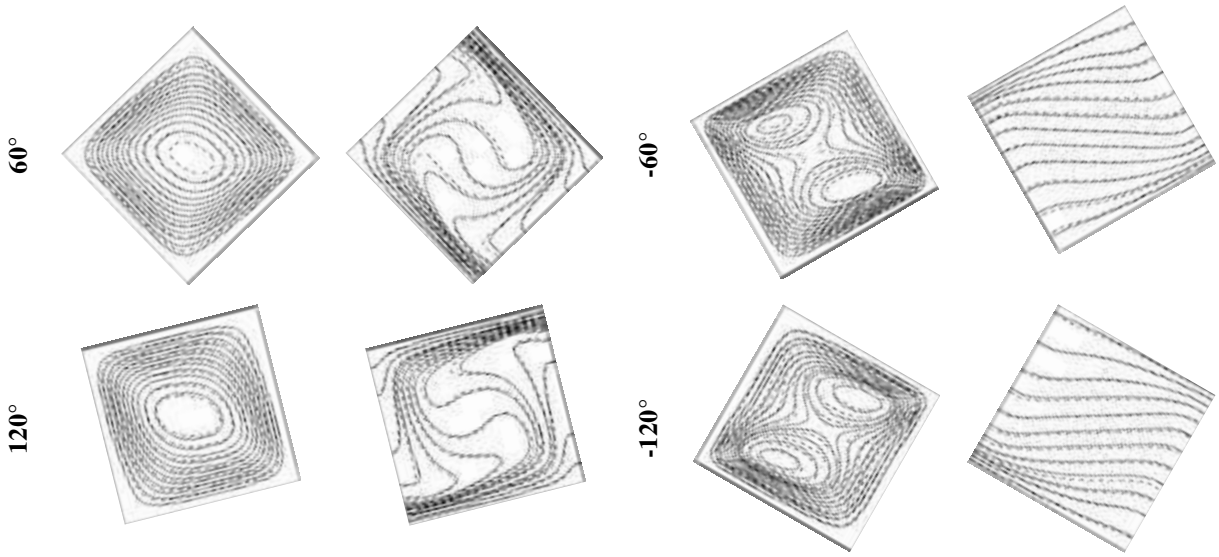


Fig4. Lignes de courant et isothermes en fonction de angles d'inclinaison pour l'eau pur (lignes pointillées) et nano fluide avec $\phi = 0.1$ (lignes pleines) et $Ra = 10^5$.

Taux de transfert :

Afin d'avoir clarifier l'interprétations d'échange thermique dans cette situation, les profils du taux de transfert thermique est une meilleure méthode. Le taux de transfert défini par le nombre de Nusselt moyen, reste le paramètre le plus important a décrit.

Les Fig5. (a et b) montre les profils du nombre de Nusselt moyen en fonction du nombre de Rayleigh, d'angles d'inclinaison et sens d'orientation. C'est bien présenté que le sens d'orientation de l'angle d'inclinaison influe sur la variation du nombre de Nusselt par rapport à un nombre de Rayleigh constant (Ra = 10^5) pour différents angles d'inclinaison et en fonction de la fraction.

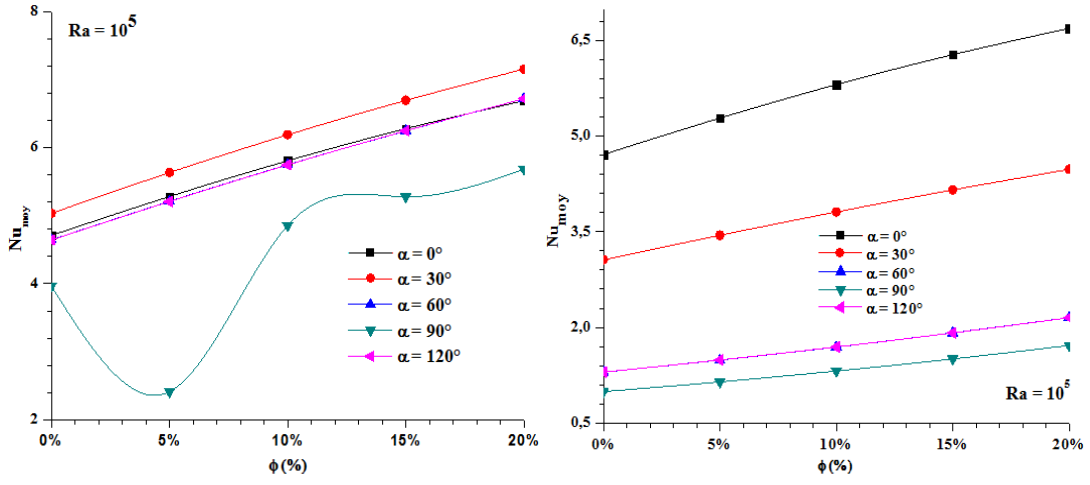


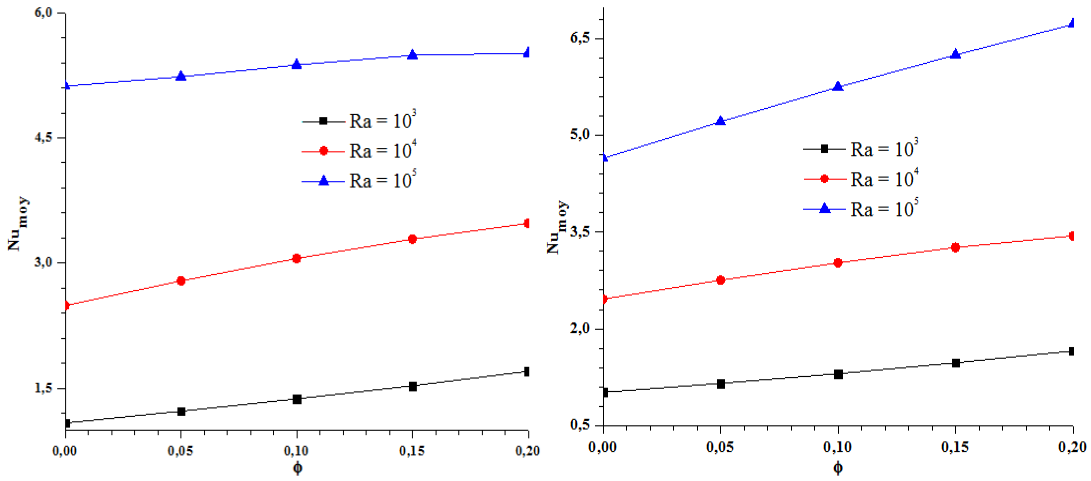
Fig5. Variation du nombre de Nusselt moyen pour différents angles d'inclinaison et en fonction de la fraction volumique à Rayleigh ($Ra = 10^5$) ; a) orientation horaire, b) orientation antihoraire

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

La Fig5. (a, b) montre que, dans les deux sens d'orientation, la concentration de nanoparticules influe sur le nombre de Nusselt moyen est plus prononcé à faible angle. Ceci est lié au mécanisme de transfert de chaleur dominé, par la conduction pour les orientations horaire par rapport à la convection aux orientations antihoraire. Cette figure plote la variation du nombre de Nusselt en fonction de la fraction volumique pour tous les angles orientés dans les deux sens (horaire et antihoraire) à un nombre de Rayleigh ($Ra = 10^5$). C'est à noter que le nombre de Nusselt moyen est proportionnel à la fraction volumique et inversement proportionnel à l'angle, dans les deux cas d'orientation. Sauf qu'une différence évidente dans le dernier angle d'inclinaison pour une valeur minimale de la fraction volumique (Fig5. a).

De même la Fig6. (a, b, c, d et e), traces la variation du nombre de Nusselt en fonction du nombre de Rayleigh et de la fraction volumique pour certaine angles orienté dans les deux sens. C'est à noter que le nombre de Nusselt moyen est proportionnel au nombre de Rayleigh et à la fraction, dans les deux cas d'orientation. L'écart de différence entre les deux cas d'orientation est fortement clair par rapport à l'angle zéro, dont le sens antihoraire la convection est dominante et le taux de transfert et plus élevé. Tandis que pour les orientations horaire le taux de transfert provoqué par la conduction est minimal.



(a) (b)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

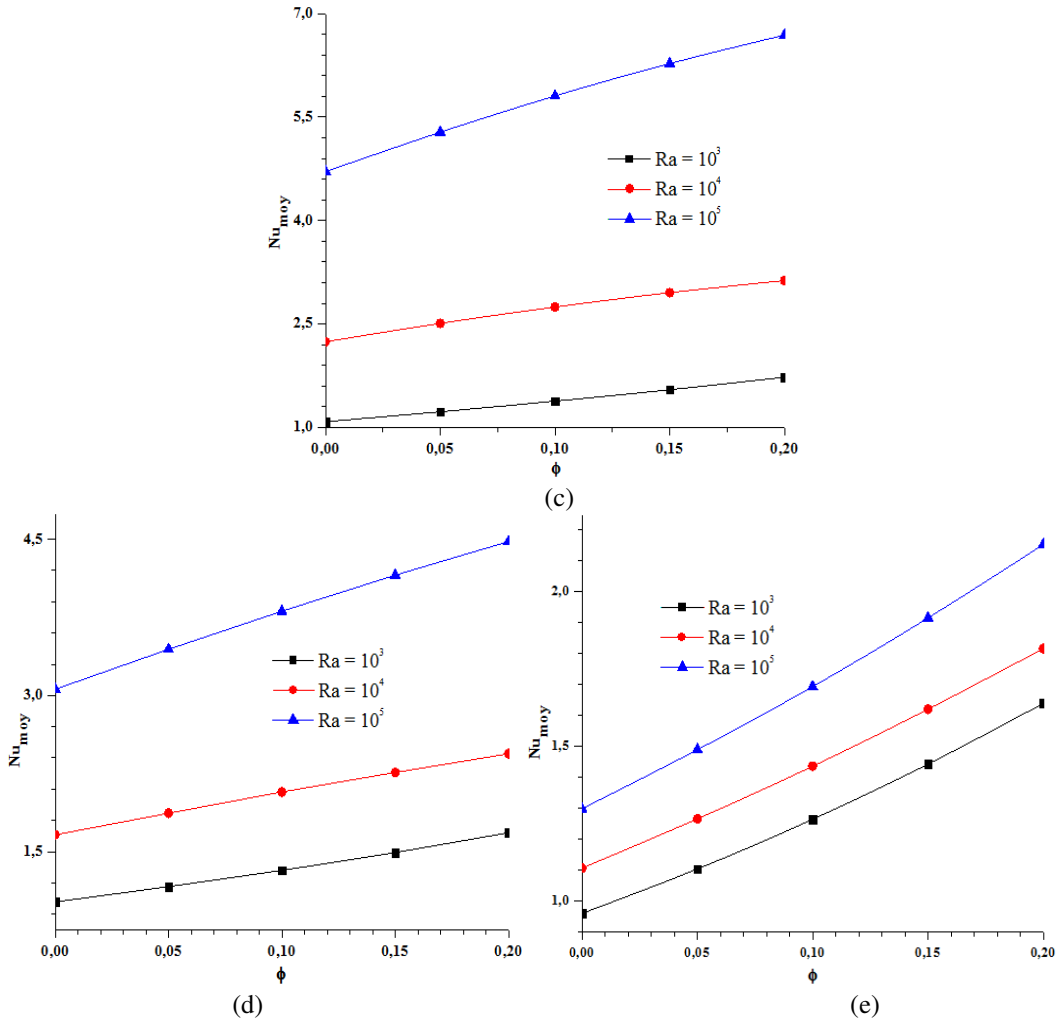


Fig6. Variation de nombres de Nusselt moyen en fonction de Rayleigh à différentes valeurs de fraction volumique pour les deux orientations (horaire et antihoraire) ; (a) $\alpha = 30°$; (b) = $\alpha = 60$; (c) $\alpha = 0°$; (d) $\alpha = -30°$; (e) $\alpha = -60$.

Conclusion :

Les études ont été menées sur les performances d'écoulement dans une cavité pour une gamme de nombres de Rayleigh, d'angles d'inclinaison et de la fraction volumique. Les principaux résultats de ce travail peuvent être résumés comme suit :

- L'ajout de nanoparticules a considérablement amélioré le transfert de chaleur des fluides pur.
- Le transfert de chaleur augmente avec l'augmentation du nombre de Rayleigh approximativement linéairement.
- L'effet de la concentration de nanoparticules (fraction volumique) sur le nombre de Nusselt est plus prononcé lorsque le nombre de Rayleigh est inférieur.
- L'angle d'inclinaison de la cavité (suivant les deux orientations) est considéré comme un paramètre de contrôle géométrique pour l'écoulement du fluide et le transfert de chaleur.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

- L'orientation de l'angle d'inclinaison influe sur l'amélioration du transfert de chaleur, et elle précise également le type de transfert de chaleur dominant.

Références :

Aminossadati, S. M., & Ghasemi, B. (2005). *The effects of orientation of an inclined enclosure on laminar natural convection*. International Journal of Heat and Technology, 23(2), 43-49.

Ben-Nakhi, A., & Chamkha, A. J. (2006). *Natural convection in inclined partitioned enclosures*. Heat and mass transfer, 42(4), 311-321.

Choi, S.U., Eastman, J.A. (1995). *Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles*. Technical Report.

Jeng, D. Z., Yang, C. S., & Gau, C. (2009). *Experimental and numerical study of transient natural convection due to mass transfer in inclined enclosures*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 52(1-2), 181-192.

Ho C.J., Chen M.W., Li Z.W. (2008). *Numerical simulation of natural convection of nanofluid in a square enclosure: Effects due to uncertainties of viscosity and thermal conductivity*. Int. J. of heat and Mass Transfer, 51, 4506-4516.

Ghasemi, B., & Aminossadati, S. M. (2009). *Natural convection heat transfer in an inclined enclosure filled with a water-CuO nanofluid*. Numerical Heat Transfer, Part A: Applications, 55(8), 807-823.

Kakaç, S., & Pramuanjaroenkij, A. (2009). *Review of convective heat transfer enhancement with nanofluids*. International journal of heat and mass transfer, 52(13-14), 3187-3196.

Lee, S., Choi, S. S., Li, S. A., & Eastman, J. A. (1999). *Measuring thermal conductivity of fluids containing oxide nanoparticles*, 280-289.

Patankar S.V. (1980), *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, Hemisphere Publishing Corporation, Taylor and Francis Group, New York.

Varol, Y., Oztop, H.F. (2008). *A comparative numerical study on natural convection in inclined wavy and flat-plate solar collectors*. Building and environment **43**, 1535–1544.

Xuan, Y., & Li, Q. (2000). *Heat transfer enhancement of nanofluids*. International Journal of heat and fluid flow, 21(1), 58-64.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

FUNCTIONALIZATION OF PECTINES BY AMID GROUPS.

N.Bensacia
Maitre de conférence A, laboratoire des Applications Énergétiques de l'Hydrogène. Université de Blida1, Route de Soumaa, Blida, Algeria. bensacia nabila@yahoo.fr

N.Taoualit
Maitre de conférence A, laboratoire des Applications Énergétiques de l'Hydrogène. Université de Blida1, Route de Soumaa, Blida, Algeria. ntaoualit@gmail.com

K.Boutemak
Maitre de conférence A, laboratoire d'Analyse Fonctionnelle des Procédés Chimiques. Université de Blida1, Route de Soumaa, Blida, Algeria.k.boutemak@yahoo.fr

A.Taif
laboratoire des Applications Énergétiques de l'Hydrogène. Université de Blida1, Route de Soumaa, Blida, Algeria. A.taif@yahoo.fr

I.Aliche
laboratoire des Applications Énergétiques de l'Hydrogène. Université de Blida1, Route de Soumaa, Blida, Algeria. I.Aliche@yahoo.fr

Abstact:
This present work has been devoted to the extraction of pectin from apples (vegetable biopolymers).The functionalization of this pectin was carried out by amidation.Various partially amidatedpectins have been prepared by chemical modification of apple pectin with two primary amines and ammonia.The amidation reactions were carried out in two media: monophasic and biphasic in the presence of two solvents, methanol and dimethylformamide (DMF).The functionalized pectin was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and by physicochemical tests.The results obtained showed that the amidation in the monophasic medium is better compared to that carried out in a two-phase medium.The modified pectin has been applied in the preparation of a shampoo with markedly improved properties.

Keywords: Extraction- Pectin- Amidation- Characterization- Shampoo

Introduction:

The valuation of agricultural products such as polysaccharides is today a major environmental and economic challenge. Indeed, polysaccharides are the main constituents of plants and are extracted worldwide at several million tonnes per year. In addition, due to their great natural abundance, their perfect harmlessness as well as their total biodegradability, polysaccharides are now emerging as a new source of raw material for the development of new industrial processes that respect the environment but also for obtaining new compounds with high added value. It has been shown that wall polysaccharides such as cellulose, pectins or appropriately modified hemicelluloses can achieve such purposes (Mudarisova and al 2017, Schmidt and al 2015, Proskurina and al 2020). Most of the chemical modifications carried out on the polysaccharides aim to obtain derivatives whose hydrophilic / hydrophobic properties are

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

adjustable. These properties are used for the preparation of associative hydrogelspectins are so-called polyacid polysaccharides or anionic polymers.They are biopylmers with the basic unit and galacturonic acid.The most common charged groups are carboxylic groups (Cunha and al 2010, Radj and al 2019, Muschitz and al 2015).

In this work, we are interested on the one hand in the extraction of pectin from apple peels as well as its physico-chemical and analytical characterization.On the other hand, the chemical functionalization of this pectin in order to modify their hydrophilic properties. Therefore, this modification gives new applications such as the use of modified pectins in the shampoo formulation.

Problematic:

During this work, we were interested in the extraction of natural pectin from apple and to highlight the functionalization of this plant biopolymer in order to develop a new substance of polysaccharide origin with amphiphilic properties.

Material and methods:

Products used

Products used in performing this study such as pure ethanol and acetone were supplied by Sigma.Sodium Hydroxide (0.1M), Hydrochloric Acid (0.1M) Ammonia (25%), dedodycylamine, demethylformamide (DMF) were supplied by Prolabo.

Extraction of pectins by maceration:

The pectin extraction was done by the maceration method using 50g of skin in 1000 mL of water with 4.5mL of nitric acid [0.1N].The pH of the solution was taken between 1 and 3. Then, the solution was stirred and heated for 45 min then under stirring for 24 h.The filtrate was washed several times with ethanol.

Chemical modification of pectins:

In this part of the work, we are interested in the grafting of aliphatic hydrocarbon chains and more essentially of primary amine groups of different alkyl chain lengths on units of galacturonic acid, which corresponds to the attachment of very hydrophobic groups.We were interested in obtaining new polysaccharides modified into amphiphilic derivatives. The functionalization of pectin by amidation was carried out in:

1. A heterogeneous medium (biphasic) according to the method described by (Synytsya and al 2003),
2. A homogeneous (monophasic) medium in which pectin and amine are completely dissolved (Synytsya and al 2003),
3. A homogeneous medium where the amidation of the pectin is carried out by demethylation in the presence of ammonia according to the method described by (Hanger and al 1988).

Primary amine amidation

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

The pectin (1g) was dissolved in 25 mL of methanol (solution 1) and 2 g of dodecylamine were dissolved in 60 mL of methanol (solution 2). Solution 2 was gradually added to the first solution with continuous stirring at room temperature for 7 days. At the end of the reaction, the mixture was filtered in order to separate the product in solid form, then washed with methanol three times at room temperature to remove the free amine, then washed 3 times with HCl (0.1N)to convert ionized carboxyl groups to the proton form. This step is necessary for the hydrolysis of the alkyl ammonium salt which can be formed during the reaction of pectin with the alkyl amine. Finally, the product was washed with 96% ethanol, filtered and dried at 60 ° C for 6h. The pectin resulting from this amidation is noted: **PC8-$_{methanol}$**.

Amidation by demethylation in the presence of ammonia

The pectin (1g) is dissolved in 20 mL of a pre-cooled mixture of ethanol, distilled water and ammonia (25%).The mixture is stirred gently for 2 hours at room temperature.At the end of the reaction, the pectin resulting from this modification is denoted **P_{NH3}.**

Amidation of pectins in a homogeneous medium

Water / methanol mixture

A solution of dodecylamine prepared in methanol was added to a solution of pectin prepared in distilled water,the amidation of the pectin was carried out under the same operating conditions for the amidation in a heterogeneous medium (pectin / amine ratio: 1/2, room temperature, 7 days, with continuous stirring and protected from light).At the end of each reaction, two volumes of ethanol (96%) were added to one volume of the mixture with continuous stirring for 20 min.Subsequently, the pectin is filtered, washed several times with methanol and then with HCl (0.1N).Finally, the product was washed with 96% ethanol, filtered and dried at 60°C for 6h.The pectin resulting from this modification is noted **PC18-$H_{methanol}$.**

Water / DMF mixture

Regarding the amidation using DMF, the amidation reaction was carried out under the same operating conditions used in the case of the water / methanol mixture except instead of methanol we used DMF.The pectin resulting from this modification is noted: **PC18-H_{DMF}**

Amidation by a liquid amine

In this part, we proceeded to the amidation of apple pectin in a homogeneous medium using a liquid amine which is diethylamine.The amidation reaction was carried out under the same operating conditions for amidation in a homogeneous medium in the presence and without addition of DMF.The pectins resulting from this modification is noted: **PC8-H_{DMF}**.

Preparation of a shampoo formulation

In this step, we looked at the preparation of two different shampoos, the first with modified pectin and the other without pectin in order to compare the characteristics of the two shampoos.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Experimental protocol

A quantity of sodium ether was dissolved in distilled water with stirring for a period of 30 min, then the NACL salt was added without stopping the stirring.At the end of the reaction, perfume and dye were added, controlling the pH to be in the range of 5.5 to 7.30.The same protocol was followed by replacing the NACL salt with the modified pectin.

Characterization

Humid percent

The humid percent was calculated according to the following formula.A sample of pectin of the order of 0.25g was heated in an oven at 105 ° C for 3 hours.The sample was kept for ash content determination.The humid percent(H) is given by the formula below:

$$\mathbf{H(\%) = \frac{Po - P1}{Po}(1)}$$

With : Po: Initial pectin weight in g.
P1: Weight of the pectin after drying in g.

Ash percent

A 0.2g pectin sample was incinerated in a muffle oven at 600 °C for 4 hours, then cooled and stored in a desiccator.The ash percent (C) is given by formula 2:

$$\boldsymbol{C}(\%) = \frac{\boldsymbol{P2}}{\boldsymbol{P1}} \times \mathbf{100(2)}$$

With : P_1: Initial pectin weight in g.
P_2: Weight of pectin after incineration in g.

Degree of esterification

The degree of esterification of the pectinswas determined by titration.A sample of pectin in the order of 0.25g was transferred to a 250 mL erlenmeyer flask, moistened with 2 mL of ethanol and solubilized in 100 mL of distilled water (free of CO_2). After complete dissolution, 5 drops of phenophthalein were added and the solution was titrated with NaOH (0.1M), the result was recorded as the initial titer.Then, 10mL of NaOH (0.1M) was added and the mixture was stirred rigorously and left to stand for 5 min, then 10mL of HCl was added and the mixture was stirred until the pink color disappeared.Five drops of phenophthalein were added and the solution was titrated with NaOH (0.1M) to a light pink color.This titration volume is recorded as the final title. The degree of esterification is calculated by formula 3:

$$\boldsymbol{DE}(\%) = \frac{\boldsymbol{Vf}}{\boldsymbol{Vi+VF}} \times \mathbf{100} \qquad \mathbf{(3)}$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

With :VI: initial volume,
Vf: final volume.

Volumic mass

The volumicmass (ρ) of a chemical species can be calculated by dividing the mass (m) of this chemical species by the volume (V) it occupies which can be translated by the formula 4:

$\rho = m/V$ (Kg/m^3) **(4)**

Density

The density of a substance is the ratio of the density of that substance to the density of pure water.The density can therefore be calculated using the relation 5 below:

$d(substance) = \rho(substance)/\rho(eau)$ **(5)**

Fourier transform infrared spectroscopy characterization

A Perkin-Elmer FTIR-8400 type spectrophotometer was used.Infrared absorption spectra were recorded in the wavenumber range of 400 to 4000, with a resolution of 8 cm^{-1} and a scan number of 128.

Results and discussions

The extraction of pectin by maceration results in the FTIR spectrum represented by Fig.1. The FTIR spectrum of the apple pectin studied gives peaks, specific to pectic substances, for certain groups: the absorption peaks between3200 and 3600 cm^{-1} correspond to OH absorption.The absorption peaks between 2900 and 3000 cm^{-1} correspond to the C-H absorption (CH_3).Bands between 1730 and 1750 cm^{-1} represent carbonyl ester $COOCH_3$ groups. Absorption peaks between 1600 and 1630 cm^{-1} represent COO^-carboxyl groups. Peaks between 1330 and 1430 represent C-H (CH_3) absorption.The absorption peaks between 1000 and 1200 cm^{-1} represent a C-C-O elongation.Absorption peaks between 800 and 1100 cm^{-1} represent carbohydrate linkages.These results are in perfect agreement with those of (Shakibi and al, Levesque-Tremblay and al).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

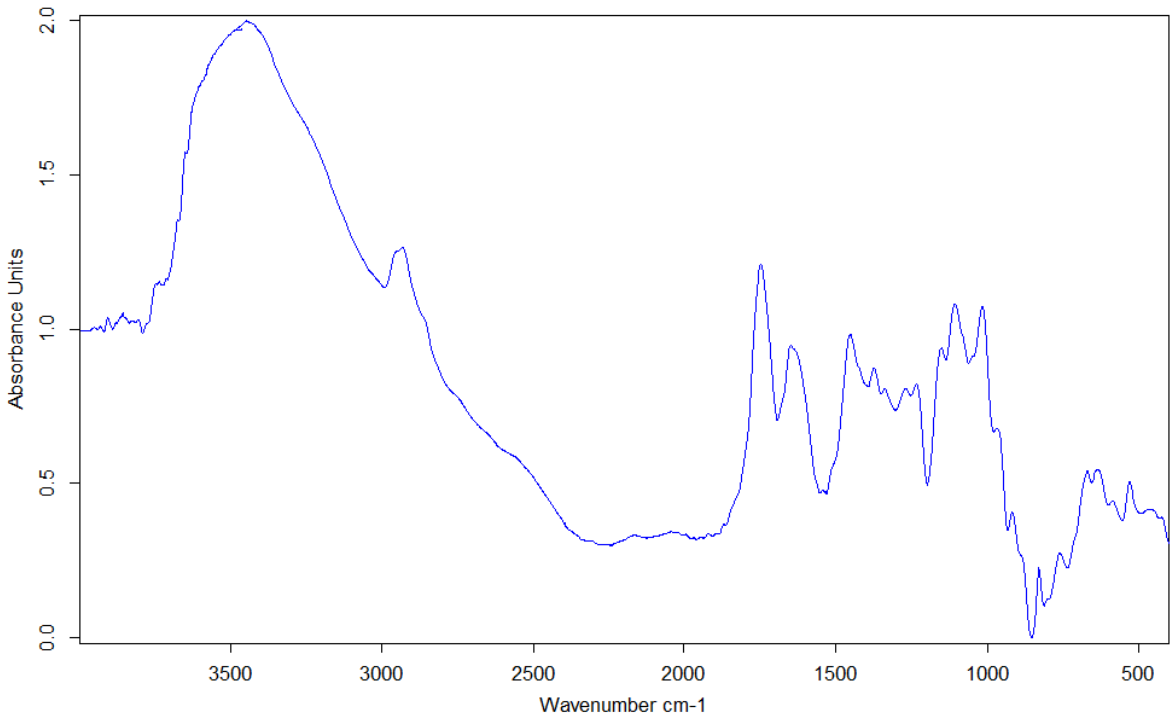


Fig1.FTIR spectrum of apple pectin obtained by maceration

The results of infrared spectroscopy (FTIR) analysis of amidatedpectins are shown in Fig 2. The amidation of pectin with n-alkylamines and ammonia results in the appearance of new absorption bands corresponding to thenew substituted groups.

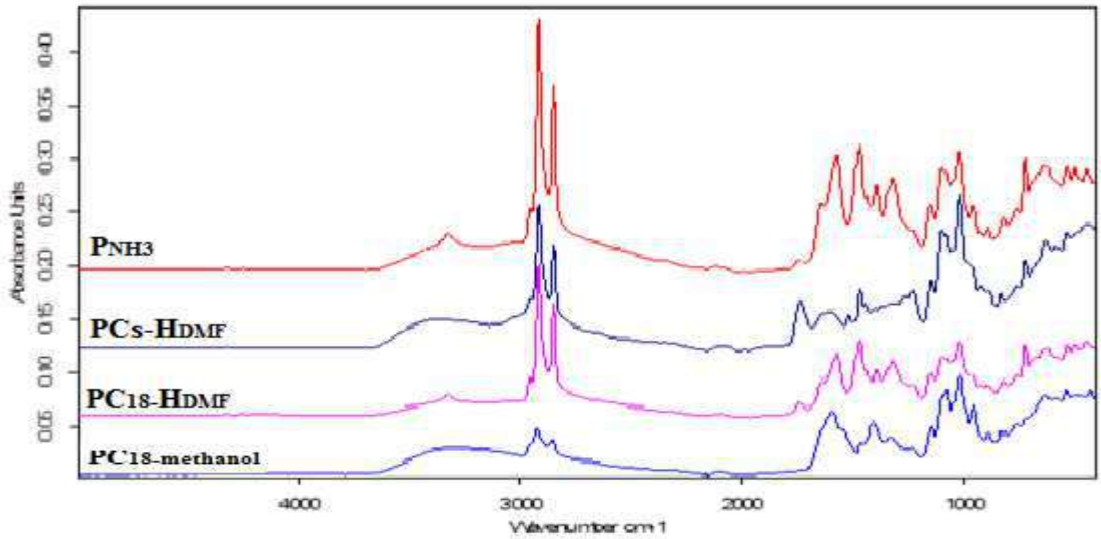


Fig 2.FTIR spectrum of modified pectins

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

The region of carboxyl vibration between 1900-1500 cm^{-1} is most important for the analysis of pectins. The all FTIR spectra of amidatedpectins (Fig 2) in biphasic and monophasic medium, all show the pairing of new bands between 1500 cm^{-1} and 1580 cm^{-1} assigned to the substituted CONHR groups, which proves that the functionalization of the pectins by amide groups was confimedby the studies of (Proskurina and al 2020). The spectra of the pectin derivatives also show two intense peaks at 2920 ± 5 cm^{-1} and 2850 ± 5 cm^{-1} which were assigned to the symmetrical and asymmetrical C-H elongations of the methylene groups. In addition, the bands at 1458 ± 5 cm^{-1} and 720 ± 5 cm^{-1} are also indicative of methylene groups of n-alkyls (Sigaeva et al 2020). In addition, the FTIR spectra of the amidatedpectins also show that the intensity of the peaks in the region between 2930 and 2855cm^{-1} is proportional to the length of the hydrocarbon chain of the n-alkylamines as shown in Fig 2.

Physicochemical characterization of modified pectins

The degree of esterification is calculated according to the formula mentioned above.The results obtained are presented in Table 1.

Pectine amidée	**$PC_{18\text{-méthanol}}$**	**P_{NH3}**	**PC_{18}-H_{DMF}**	**PC_{8}-H_{DMF}**
DE (%)	46	41.66	58.82	50

Tableau 1:Degree of esterification of amidatedpectins.

The analysis of the results shown in table 1 shows that the amidation of the pectins leads to a decrease in the values of the degree of estirification.It is clear that when the level of amide groups increases, the ester level decreases, this result confirms the substitution reaction.

Application of modified pectins in the preparation of a shampoo formula

Through this study, we tried to prepare two types of shampoo, a first without the addition of pectin and a second by adding the modified pectin in order to compare the performance of two formulations.The different shampoos obtained are shown in Fig 3.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

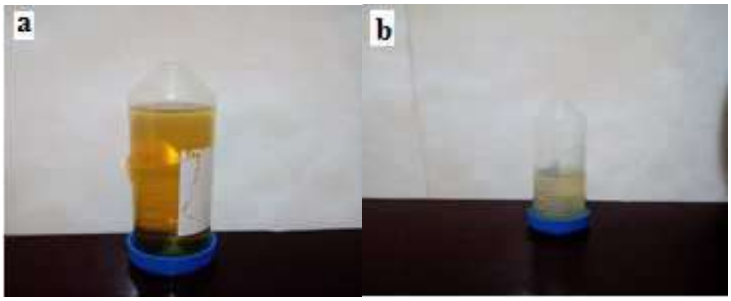


Fig 3. Shampoo formulation: a: Shampoo without pectin, b: Shampoo with modified pectin.

The results obtained from the physicochemical characterization of two types of shampoo formulation prepared are given in Table 2.

	Shampoo with modified pectin	**Shampoo without pectin**
Volumic mass (kg/m^3)	0.99	0.98
Density	0.99	0.98
pH	6	7

Tableau 2: Physico-chemical characterization of two types of shampoo.

Analyzing these results, it was remarkable that the two shampoos have slightly different characteristics, it was reported that the shampoo prepared with the modified pectins is denser and shinier and this is due to the existence of the pectins which have thickeners properties.

Conclusion

The present study fits into the use of pectins extracted by maceration from apple skins, then functionalized with amide groups and finally applied as a thickening agent in a shampoo formulation. Apple pectin was characterized by physicochemical analyzes (degree of esterification, ash percent, etc.).The results obtained showed that this pectin is weakly hygroscopic with a humid percent less than 10% which allows good conservation.The determination of the degree of esterification by the titration method has shown that itis a highly methylated pectin with a degree of esterification of the order of 70.58%.The extracted pectin was well identified by the Fourier transform infrared spectroscopy technique.

The extracted pectin was functionalized with amide groups by carrying out several functionalization processes, namely a heterogeneous, homogeneous medium and by demethylation in the presence of ammonia.This functionalization has shown that all these media allow the functionalization of pectin, nevertheless the functionalization in the homogeneous medium is better compared to that carried out in a heterogeneous medium.This modified pectin has also undergone a characterization by performing physicochemical and

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

analytical tests using the Fourier transform infrared spectroscopy technique, these techniques have shown that the functionalization has been carried out successfully.This pectin has good properties (acidity, gelation) which plays a potential role for industrial recovery.
In order to test the properties of this new functionalized pectin, the latter was applied in the preparation of a shampoo formulation and in order to compare its performance, two shampoo formulas were prepared, a first shampoo without pectin and a second withmodified pectin, it was noticed that the two shampoos have slightly different characteristics, it was reported that the shampoo prepared with the modified pectins is denser and shinier, this is due to the existence of the pectins which havethickening properties.

References

Anger H., Dongowski G.,(1988) Amidatedpectins-characterization and enzymatic, degradation, Food Hydrocolloids2(5) :371-379.

Cunha A.G., Gandini A., (2010) Turning polysaccharides into hydrophobic materials: a critical review. Part 2. Hemicelluloses, chitin/chitosan, starch, pectin and alginates, Cellulose **17**:1045–1065.

Mudarisova R. Kh., Koptyaeva E.I.,Badykova L.A., (2017) Solid-phase modification of chitosan, pectin, and arabinogalactan with poorly soluble herbicide chlorsulfuron, Polymer Science, Series B**, 59**: 570–576 .

Muschitz A., Riou C., Mollet JC., Gloaguen V., Faugeron C.,(2015) Modifications of cell wall pectin in tomato cell suspension in response to cadmium and zinc, ActaPhysiologiaePlantarum **37:** 245.

Levesque-Tremblay G., Pelloux J., Braybrook S.A., Müller K., (2015)Tuning of pectin methylesterification: consequences for cell wall biomechanics and development, Planta, **242**:791–811.

Proskurina V.E., ShilovaS. V., KashinaE. S., RakhmatullinaA. P. , Galyametdinov Yu. G.,(2020) Flocculation of Titanium Dioxide with Functionalized Citrus Pectin, Russian Journal of Applied Chemistry, **93**: 225–231.

Raj.M., Savaliya R., Joshi S., Raj L., Keharia H.(2019), Biodegradability, thermal, chemical, mechanical and morphological behavior of LDPE/pectin and LDPE/modified pectin blend, *Polymer Bulletin* **76:** 5173–5195.

Schmidt U.S., Koch L., Rentschler C., Kurz T., Endreß U H., Schuchmann H.P.(2015), Effect of Molecular Weight Reduction, Acetylation and Esterification on the Emulsification Properties of Citrus Pectin,*Food Biophysics* **10**: 217–227.

Shakibi S., Hemmatinejad N., Bashari A., (2020) Sorbent Textiles for Colored Wastewater Made from Orange Based Pectin Nano-hydrogel, Fibers and Polymers, **21**: 1275–1282.

SigaevaN. N., Vil'danovaR. R., Sultanbaev A. V., Ivanov S. P.,(2020) Synthesis and Properties of Chitosan- and Pectin-Based Hydrogels,Colloid Journal, **82** : 311–323 .

Synytsya, A., Copíková, J., Matejka, P., Machovic, V. (2003). Fourier transformRaman and infrared spectroscopy of pectins. Carbohydrate Polymers **54(1)** :97–106.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Spinwaves scattering by atomic lacunae in multilayered ferromagnetic thin slabs

Leila FERRAH
[1]PHD in Research Unit: Materials, Processes and Environment, M'hamed Bougara University, Boumerdes, Algeria, e-mail: l.ferrah@univ-boumerdes.dz and ferrahleila@hotmail.com

Boualem BOURAHLA
[2] Professor in Laboratory of physics and Quantum Chemistry, M. Mammeri University, BP 17 RP, Tizi-Ouzou, Algeria, e-mail: bourahla_boualem@yahoo.fr

Salah BLIZAK
[3]Professor in Research Unit: Materials, Processes and Environment, M'hamed Bougara University, Boumerdes, Algeria, e-mail: s.blizak@univ-boumerdes.dz

Ouahiba NAFA
[2] Professor in Laboratory of physics and Quantum Chemistry, M. Mammeri University, BP 17 RP, Tizi-Ouzou, Algeria, e-mail: ouahibanaf@yahoo.fr

Abstract

In this communication, we investigate spinwaves scattering by atomic hole defect in multilayered ferromagnetic structure, made of a finite number of alternate two spin layers A and B. The spin dynamics of the multilayer thin film A/B, the magnons transmission are calculated and analyzed, for different parameters that characterize the inhomogenous domain containing the lacunae.

The technical formalism of matching method is applied to determine the characteristic spin precession, localized spin states and magnon transmittance, for the spin amplitude of the individual spin sites that constitute a complete representation of the perturbed domain.

The transmission and reflection spin modes are derived as elements of a Landauer-Büttiker type scattering matrix. The atomic hole defect generates a localized spin states in its neighborhood.

The results demonstrate that the spin waves associated with the perfect A/B multilayer and the inhomogenous perturbed zones interact with each-others, leading to interesting magnetic behaviors.

Keywords: Localized spin states; Multilayers; Magnetic properties of interface

Introduction:

The applications of thin film have been accelerated in recent decades, they are used in several new technologies especially in sensors, micro- electronics, corrosion protection, for the manufacture of cutting tools, solar cells, or simply for decorative purposes.

There are many ways of making thin layers that can be classified into physical and chemical pathways.

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

A great advance was made thanks to the advent of the classical theory of network dynamics formulated for the first time by M.Born and T.Von Karman in 1912[5].The German physicist W. Lederman was the author of studies on semi-infinite system dynamics in 1944 [5].Completed by I.M. Lifshitz and L.N.Rosenzweig in 1948 and T.E.feuchtwang in 1967 [5].

In some atoms all spins of the electrons in their shells compensate each other, these materials are called dielectric, they do not poces any elementary magnetic moments.

In a paramagnet these elementary magnetic moments are aligned arbitrary with respect to the neighboring one, in a ferromagnet they are aligned parallel within a magnetic domain as long as the temperature of the ferromagnet is lower than the curie temperature. In crystalline materials, atoms are arranged in a periodical lattice.

The paramount aspect in the control of physic-chemical properties is the control of heterogeneities on a nanometer scale, in this work, the inhomogeneous domain is an atomic hole defect in multilayered ferromagnetic slabs as it's chows in this figure.

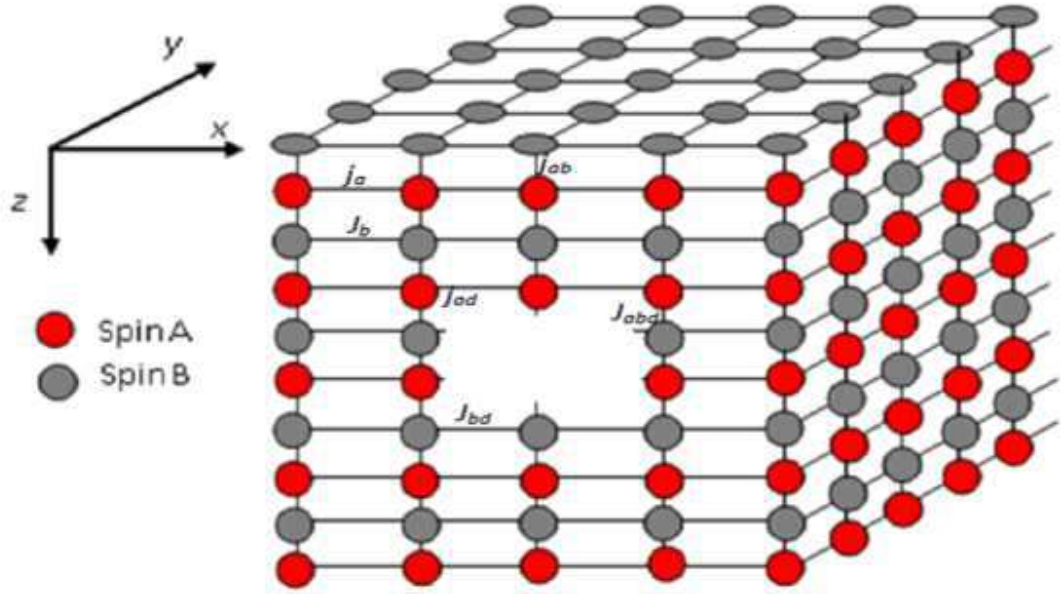


Fig.1. Schematic representation of the multilayer thin film A/B with atomic hole defect.

Electronics works by shifting electrons through circuits but in doing so they have to overcome resistance which wastes energy and generate heats.

Instead of forcing electrons to push each other along we just made them do the waves.

Spin waves are made up of elemental excitons in magnetic materials, from which thermodynamic properties could be derived, such as magnetization, specific heat, and their dynamic behaviors.
The concept of spin waves as low-lying excitations in ordered magnetic materials is described by Bloch.

In 1930, P. Bloch [6] proposed a theory based on the Heisenberg model, in which the first excitations of ferromagnets from a perfectly aligned ground state were analyzed in terms of spin waves, magnetic analogues of thermal vibration waves in crystals.
The spins deviate slightly from the orientations of their ground states, and the disturbance travels with a wavelike behavior through a crystal, this is analogous to the vibrational modes in solids, which represent small-amplitude oscillations of atoms about their equilibrium positions. The excitation amplitudes of the spin waves have a plane wave variation with a periodic function satisfying the periodicity properties of the crystal lattice. The spin wave in finite systems, such as thin films and multilayers, has its own behavior with respect to the breakdown of symmetry. There is no translational symmetry operator in one of the three dimensions, and the translational symmetry remains in the plane of the atomic layers parallel to the surface.
Magnetic thin films are currently the focus of a great deal of theoretical and experimental study.
This interest is motivated in part by the commercial potential of applications in magnetic recording industry. several types of miniaturized devices are made.
These so called nano-scale structures exhibit some novel proprieties which have no analogue in bulk.
Spin dynamics and spin wave propagation in a thin film with ferromagnetic coupling are analyzed for different surface anisotropy cases and depending on excitatory wave incidence angles.
In order to understand the mechanisms that govern precession motion of spins at the nanometric scale in composite thin films, in the presence of lacunae, we propose to model some finite-thickness multilayer devices and determine their magnonic spectrum.

Problematic:

The thin film model used in the analytical and numerical study has a finite thickness [001]
It is composed of an alternation of two types of parallel and ferromagnetically coupled spin planes.
For the simulation, we considered about ten plans.
In our theoretical model we symbolize the film by the succession of two different atomic planes A/B/A/B… , for (10) parallel planes separated by an interatomic distance (a).
The objective of this work is to study the influence of hole atomic defect on the dimension of the forbidden bands observed on the scattering curves of the spin waves in the composite film.

The dispersion curves are determined by the diagonalization of the dynamic matrix constructed from the writing of the precession motion equations of the ferromagnetically coupled spins, in the presence of the atomic lacunae.
The numerical results show the characteristic effects of exchange integrals, spin intensity, anisotropy and direction of impact on the magnetic spectra of composite thin films.
Throughout this work, only interactions between first and second neighbors will be considered.
The interactions between the spins located on an atomic site of the perfect composite film, is given By Heisenberg Hamiltonian [6].

$$H = \sum_{p,p'} J_{pp'} \overrightarrow{S_p} \overrightarrow{S_{p'}} \qquad (1)$$

The indices p (p') denote site of the system, $J_{pp'}$ is the integral of exchange, and Sp (Sp') is the vector of spin at site p (p'). this equation shall be applied systematically and successively to the perfect wave-guides and the interface domain.
Many theoretical investigations have been developed by Wolfram and De Wames [5] to describe the spin dynamics.
In the electronic case, Landauer [3-4] linked the conductance of a nano-system to it's diffusion matrix
The coefficient of transmission and reflection conductance and spin localized states are derived as element of Landauer type scattering matrix [4]
There are many calculating methodes in this work we study spin waves scattering using the matching technique.

Matching methode

This method was initially introduced by Feuchtwang for the study of the static structure of a semi-infinite crystalline network [2]. Then developed in 1987 by A.
Khater and J. Szeftel [2] and applied to surfaces Ni(100) and Ni(100)+c(2 2) [2]. Since then, the method of connection contributed to the study of vibration dynamics and several disturbed physical systems [2].
The first principle of the method is to describe the vibration motion of the atoms or precession of spins by a finite number of equations. The second principle is defined in the system an intermediate zone called a connecting zone that connects analytically the atom motion or spin equations of the part where the flaws and those where the perfect system is found without any influence of flaws. This method is used to determine the localized modes in the vicinity of the defect. In therefore, it is possible to calculate dispersion curves, state densities and localized states of the systems studied.

Historically, the matching method was introduced in the sixties by Feuchtwang.19 Later, it was revisited by Szeftel et al. in two different articles,20-21 which deal with the surface phonon problems:

(i) The first paper is entitled "Calculation of surface phonons and resonances: the matching procedure revisited: I", published in 1987.

(ii) The second, published in 1988, under the title "Calculation of surface phonon dispersion on Ni(100) and Ni(100)+c(2×2) along the (010) direction by means of the matching procedure: II".

In the magnonic domain, M. Tamine applied the method, 22 in 1996, to determine the localized spin states generated by spin precessions at the surface of antiferromagnetic simple cubic structure with frustrations.

Eight years later,23 the matching technique was extended to deal with spin waves scattering phenomena.

In both domains (phononic and magnonic), the matching method returns account in a satisfactory way for the phonons and magnons dispersion curves, the localized states generated by the surface and the scattering phenomena. Moreover, the method gives a more precise definition of the resonance concept and permits an easy analysis of the behavior of the elementary excitations near the disturbed zones.

However, its implementation necessarily involves the subdivision of the crystal into three different zones (perfect, inhomogenous and matching).

In the present work, with a view to simplify understanding, we present a 2D cross section of the studied multilayered thin film.

Results and discussions:

The results of our numerical applications of our model are presented for three different spin configurations in the field of atomic hole defect.

For each configuration, we analysed the magnon conductance for three possibilities of the magnetic environment in the default zone, compared to the magnetic exchange in the perfect zone. These three possibilities are for γ=0.9, γ=1.0 and γ=1.1. Where γ is equal to the exchange integral of the zone of lacunae on the perfect exchange integral.

For γ <1 (γ >1), magnetic softening (hardening) took place in the atomic hole defect domain. For γ=1, the exchange is identical everywhere (homogeneous case). The three results are grouped in three Figures (2), (3) and (4) respectively.

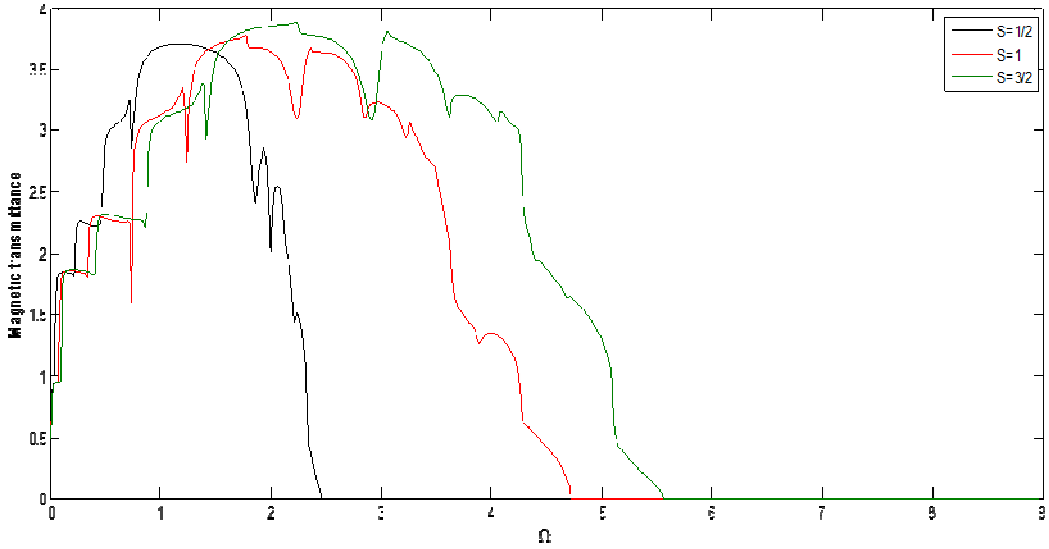


Fig2:Magnetic transmittance for γ=0.9 ; and for different spin values.

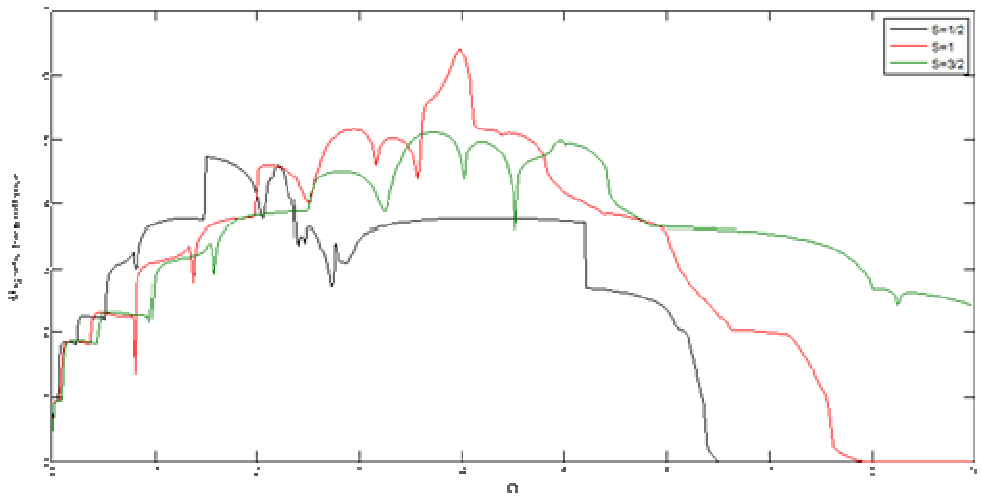


Fig3:Magnetic transmittance for γ=1.0 ; and for different spin values

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

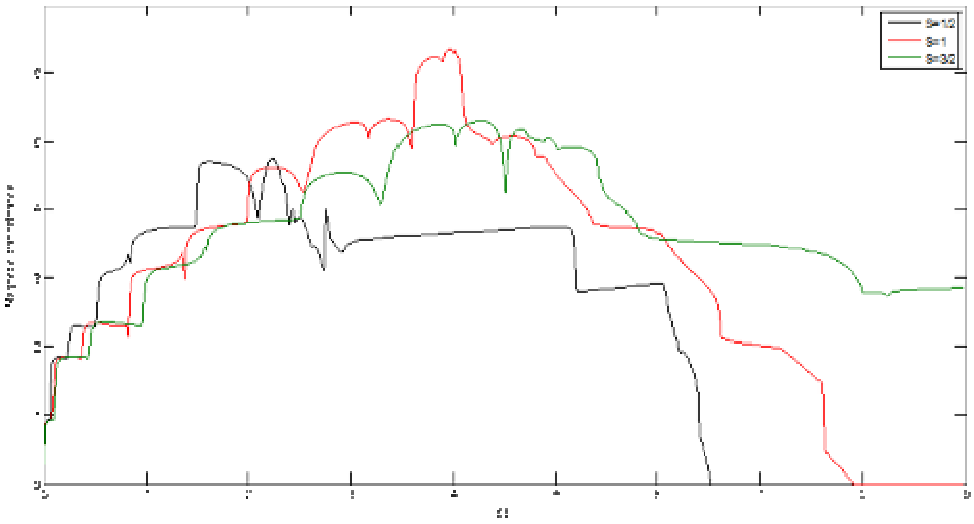


Fig:.Magnetic transmittance for γ=1.1 ; and for differents spin values.

A general feature of magnonic conductance is the shift of its spectra towards the high frequencies with the hardening of the magnetic exchange in the lacunae domain, in all three configurations. Some spectral maximums in the frequency interval [3.8, 4.5], correspond to Fano resonances.

Conclusion:

All existing electronics are based on conductors of electricity such as metals or semiconductors. As electrons move through these materials, they experience scattering, which results in electrical resistance, heating, and energy dissipation.

When current passes through a wire or semiconductor, the inevitable heating causes energy loss. Smaller devices and chips with a higher density of transistors accelerate the loss of energy due to heating.

Electronic devices such as transistors are getting smaller and will soon hit the limits of conventional performance based on electrical currents.

Devices using conventional electronic currents are almost at the point where they can't be made any smaller.

A ripple of energy called a spin wave can move through an electrically insulating material to transmit energy without moving any electrons.

This means that magnons can propagate without generating much heat and losing much energy. Magnons are not true particles like electrons, but they behave like particles and can be treated as such.

Thanks to technological progress, such as thin films with different thicknesses, their potential application in different areas of industry created new class of materials.

Devices based on magnonic currents quasi-particles associated with waves of magnetization, or spin waves, in certain magnetic materials would transform the industry, scientists need to better understand how to control them.
Several researches (experimental and theoretical) are carried out on magnetism and spin waves [1-2] in small-scale systems.

References

[1]- B. Bourahla, A. Khater, R. Tigrine, O. Rafil, M. Abou Ghantous, J. Phys.: Conds. Matter 19, 266208 (2007).
[2]- O. Nafa and B. Bourahla, Computational Condensed Matter 16, 1-7 (2018).
[3]- F. Chelli, B. Bourahla and A. Khater, Intern. J. Mod. Phys. B 34, 2050080 (2020).
[4]- L. Djebala and B. Bourahla, Spin 11, 2150014 (2021).
[5]-G.Belkacemi-epouse Akeb and B.Bourahla
[6]-M.Haidar and M.Belleul Strasbourg university (2012)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

SYNTHESE ET PREDICTION *IN SILICO* DES PROPRIETES ADME/TOX DE NOUVELLES SULFONYLUREES

Hassina FISLI
Enseignante chercheuse, MCA, Laboratoire de chimie appliquée (LCA), Département des sciences de la matière, Faculté des mathématiques, informatiques et sciences de la matière, Université 8 Mai 1945 Guelma - Algérie, e-mail: fisli.hassina@univ-guelma.dz

Mohamed Lyamine CHELAGHMIA
Enseignant chercheur, MCA, Laboratoire d'analyses industrielles et génie des matériaux (LAIGM), Département de génie des procédés, Faculté des sciences techniques, Université 8 Mai 1945 Guelma, Algérie, e-mail: chelaghmia.mohamedlyamine @univ-guelma.dz

Mohamed ABDAOUI
Enseignant chercheur, Professeur, Laboratoire de chimie appliquée (LCA), Département des sciences de la matière, Faculté des mathématiques, informatiques et sciences de la matière, Université 8 Mai 1945 Guelma - Algérie, e-mail: abdaoui.mohamed@univ-guelma.dz

Abstract:
Ce travail décrit la synthèse et la caractérisation de nouvelles sulfonylurées, molécules originales qui peuvent avoir pour finalité de traiter des tumeurs solides et d'être des agents anticancéreux potentiels. Les nouvelles sulfonylurées étudiées issues d'amines aliphatiques et aromatiques primaires sont obtenues par aménagement fonctionnel de l'isocyanate de 2-chloroéthylsulfonyle et de l'isocyanate de 2-nitrophényle en trois étapes. Les produits intermédiaires de synthèse et les produits finaux ont fait l'objet de caractérisation par différentes méthodes physicochimiques et spectrales (Rf, Pf, IR, RMN ^{1}H et SM). Les nouveaux dérivés ont été synthétisés et caractérisés avec succès et leur activité anticancéreuse potentielle a été évaluée par des études *in silico* de leurs propriétés d'absorption, de distribution, de métabolisme, d'excrétion et de toxicité (ADME/Tox), qui ont révélé que les dérivés synthétisés satisfaisaient à tous les critères requis pour l'administration orale et les présentaient comme des candidats anticancéreux remarquables.

Key words: Sulfonyurées; Synthèse; Prédiction *in silico*; ADME/Tox

Introduction:

Les sulfonylurées constituent une très grande famille chimique de plusieurs molécules. Elles ont maintenu une place importante en chimie médicinale depuis la découverte de leurs activités hypoglycémiante (Lamer, 1980 ; Ferner et al., 1989), herbicide (Levitt, 1991) et anticancéreuse (Howbert et al., 1990). En effet, certains de ces composés présentant une activité hypoglycémiante sont utilisés médicalement comme agents antidiabétiques. En outre, certaines sulfonylurées décrites comme possédant des activités herbicides et antimycotiques sont d'usage agricole croissant. On a apporté également que certaines sulfonylurées sont des agents anticancéreux actifs (Harper et coll, 1990).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Le cancer est une maladie caractérisée par la prolifération incontrôlable et anarchique de certaines cellules (Calabresi et Parks, 1985 ; De Vita et al., 1965 ; Wheeler, 1975 ; Levin et Wilson, 1976). Sous l'effet de facteurs carcinogènes (virus, irradiation, tabac, polluant, exposition intensive au soleil, etc.), la cellule va voir son capital génétique modifié et perdre certaines de ses caractéristiques, notamment sa capacité d'apoptose, elle tend alors à être "immortelle". Les cellules cancéreuses se reproduisent à l'infini, la masse tumorale devient de plus en plus importante et au-delà d'une certaine taille, la tumeur va créer son propre réseau vasculaire qui lui permettra de se ravitailler de manière active. Enfin, si rien n'est fait, les cellules cancéreuses peuvent être à l'origine de tumeurs secondaires, migrer et envahir des ganglions créant ainsi des métastases.

Au cours de ces dernières années des progrès fondamentaux ont été faits dans le développement d'agents chimiques et de régimes thérapeutiques pour combattre des maladies néoplasiques. Malgré ces progrès continus, les cancers continuent à être la cause de taux intolérables de douleur et de souffrance humaine. Le besoin de nouvelles et de meilleures méthodes de traitement des néoplasmes et des leucémies continue à alimenter les efforts pour trouver de nouvelles classes de composés, en particulier dans le domaine des tumeurs solides inopérables ou métastasiques, telles que les différentes formes du cancer du poumon.

L'avalanche récente d'informations concernant les processus biologiques de base impliqués dans les néoplasmes a permis une compréhension plus profonde de l'hétérogénéité des tumeurs. Des études continues ont permis de réaliser que les tumeurs individuelles peuvent contenir de nombreuses populations secondaires de cellules néoplasiques qui diffèrent du point de vue de caractéristiques cruciales, telles que du point de vue du caryotype, de la morphologie, de l'immunogénicité, du taux de croissance, de la capacité à la métastase, et de la réponse aux agents antinéoplasiques.

C'est à cause de cette extrême hétérogénéité parmi les populations de cellules néoplasiques que les nouveaux agents chimiothérapeutiques devraient présenter un large spectre d'activités et un grand indice thérapeutique. En outre, ces agents devraient être chimiquement stables et

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

compatibles avec d'autres agents. Il est également important que tout régime chimiothérapeutique soit aussi pratique et peu douloureux que possible pour le patient.

De nouvelles molécules efficaces contre des tumeurs solides ont été mises au point ces dernières années, des aryl- et diarylsulfonylurées (Howbert, 1990). Ce sont des molécules cytotoxiques dites classiques; leur mécanisme d'action, superposable à celui des drogues couramment utilisées en oncologie, est l'inhibition de la réplication de l'ADN. Par rapport aux molécules connues, leurs propriétés pharmacocinétiques sont améliorées et leur spectre antitumoral est souvent différent.

Une des voies utilisées pour la synthèse des sulfonylurées fait réagir un isocyanate avec une amine. D'autres méthodes sont décrites dans la littérature (King, 1960 ; Meyer et al., 1984 ; Kristinsson et Toepfl, 1984 ; Szczepanski et al., 1984 ; Kimura et al., 1986 ; Burger et al., 1990 ; Howbert et al., 2005 ; Gilman et Otonari, 2003 ; Englert et al., 2001).

Problématique:

Ce travail s'inscrit dans la thématique "Découverte et conception de composés chimiques exprimant une activité thérapeutique: synthèse et évaluation du potentiel biologique". Notre objectif était de rapporter de nouveaux agents chimiothérapeutiques utiles dans le traitement des tumeurs solides.

Les nitrosourées représentent l'une des classes les plus utiles d'agents anticancéreux, avec un large éventail d'activités contre diverses leucémies et tumeurs solides. Les nitrosourées ont en commun le chromophore chloroéthylnitrosourée. Elles font partie des agents alkylants bifonctionnels et présentent une activité sur un large spectre de tumeurs (Calabresi et Parks, 1985 ; De Vita et al., 1965 ; Wheeler, 1975 ; Levin et Wilson, 1976)

L'alkylation (Prakash et Timasheff, 1983) correspond à la substitution d'un atome d'hydrogène par un groupement alkyle. Les agents alkylants possèdent tous -ou peuvent tous engendrer- un groupement, déficient en électrons, capable de former des liens covalents avec des groupes nucléophiles de l'ADN. L'alkylation qui en résulte est à l'origine d'une perturbation de la réplication et de la transcription de la double hélice d'ADN. La mort de la

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

cellule, but de la chimiothérapie, survient lorsque les mécanismes de réparation de l'ADN sont dépassés, ces anomalies devenant alors irréparables.

Cependant, ces agents chimiothérapeutiques voient leur utilisation limitée par une forte myélotoxicité et une thrombopénie souvent sévère. Dans ce contexte et dans l'optique de définir de nouveaux agents chimiothérapeutiques qui soient plus efficaces que les nitrosourées tout en ayant moins d'effets secondaires, il nous a semblé intéressant d'envisager la préparation de composés qui, à l'instar des nitrosourées, seraient susceptibles de se métaboliser en donnant un isocyanate et une entité alkylante, par décomposition.

D'auutre part, de nos jours, la découverte de médicaments modernes se concentre non seulement sur l'activité pharmacologique, mais également sur la recherche de propriétés appropriées d'absorption, de distribution, de métabolisme et d'excrétion (ADME). Une approbation stricte est requise pour les nouveaux médicaments afin de garantir leur efficacité et leur sécurité. Une faible toxicité et un profil ADME approprié doivent être respectés. Les cribles ADME *in silico*, sont devenus de plus en plus importants dans la découverte et le développement de médicaments. Ils sont utilisés pour sélectionner les composés les plus prometteurs et minimiser le risque de taux d'échec significatif du candidat-médicament au stade avancé du développement pour éliminer les composés inappropriés avant que beaucoup de temps et d'argent ne soient investis dans les tests (Can et al., 2018 ; Cheng et al., 2012 ; Nisha et al., 2016 ; Goodman, 1996 ; Klopman et al., 2002).

Nous décrivons ainsi la synthèse d'une nouvelle série de sulfonylurées, utiles dans le traitement du cancer, et présentant une analogie structurofonctionnelle avec les nitrosourées, et nous présentons les résultats des prédictions in silico de leurs propriétés ADME/Tox.

Matériel et méthodes:

1. Méthodes de caractérisation :

Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été réalisées sur feuilles d'aluminium (0.2 mm) recouvertes de gel de silice Merck 60 F_{354}. Les spots sont détectés à la lumière UV (254 nm), et révélés par pulvérisation de ninhydrine dans l'éthanol (0.1 %), puis chauffage. Les chromatographies préparatives (CC) ont été effectuées sur colonne contenant

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

du gel de silice Merck 60 H. Les points de fusion (Pf) non corrigés ont été déterminés à l'aide d'un pyromètre numérique de type Bamstead/Electrothermal. Les spectres RMN du proton (RMN ^{1}H) ont été enregistrés à température ambiante sur un appareil 360 WB ou AC 280 (Bruker), les déplacements chimiques (δ) sont exprimés en ppm par rapport au signal DMSO-d_6 fixé à 2.49 ppm ou CD_3Cl fixé à 7.24 ppm pris comme référence interne. La multiplicité des signaux est indiquée par une (ou plusieurs) lettre(s) minuscule(s): (s) singulier, (d) doublet, (t) triplet, (q) quadruplet, (m) multiplet. Les spectres de masse (SM) ont été enregistrés sur un spectromètre de masse relié à une HPLC (Waters) par la méthode « Electrospray Ionisation » positive à 30 v et 20 v à l'aide d'un appareil Jeol SX102 de haute résolution. Les spectres IR ont été effectués sur un spectromètre Perkin-Elmer, les bandes d'absorption sont exprimées en cm^{-1}.

2. Synthèse des sulfonylurées :

2.1. Mode opératoire de la carbamoylation-sulfamoylation :

À une solution de 1.1 équivalent de cyclohexylamine, 2-chloroéthylamine ou p-nitroaniline, dans peu de CH_2Cl_2, est ajouté 1 équivalent de chlorosulfonyl carbamate de tertiobutyle préparé extemporanément par addition de 1 équivalent de tertiobutanol dans le dichlorométhane anhydre à une solution d'isocyanate de chlorosulfonyl (ICS) dans le même solvant.

La sulfamoylation est conduite en présence de 1.1 équivalent de triéthylamine pour neutraliser l'acide chlorhydrique formé, elle est suivie par CCM, qui montre l'apparition d'un produit révélé à la ninhydrine. Le milieu réactionnel est dilué au CH_2Cl_2, lavé par trois fractions d'HCl 0.1N, puis à l'eau jusqu'à pH neutre. La phase aqueuse est séchée sur sulfate de sodium, et le solvant est évaporé sous pression réduite.

Nous avons isolé ainsi:

1A ≡ N-*t*-butyloxycarbonyl, N'-cyclohexylsulfamide

M = 278.3 g/mol [$C_{11}H_{22}N_2O_4S$]; Pf= 155-157 °C; Rf = 0.88 (CH_2Cl_2/Méthanol 95/5); IR (KBr, ν en cm^{-1}): 3310 (NH), 1708 (C=O), 1360 et 1150 (SO_2); SM (ESI^-/ESI^+): m/z = 277.11 $(M-H^+)^-$, m/z = 279.1 $(M+H^+)^+$; RMN ^{1}H: ($CDCl_3$, δ en ppm): 7.10 (s, 1H, NH Boc), 5.30 (d, 1H, NH CH), 3.30 (m, 1H, NH CH), 2.20-2.00 (m, 10H, CH_2 Cycl), 1.45(s, 9H, tBu).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

2A ≡ N-*t*-butyloxycarbonyl, N'-(2-chloroéthyl)sulfamide

M = 258.7 g/mol [$C_7H_{15}N_2O_4SCl$]; Pf = 130-132 °C; Rf = 0.41 (CH_2Cl_2/Méthanol 95/5); IR (KBr, ν en cm^{-1}): 3325 et 3225 (NH), 1705 (C=O), 1350 et 1140 (SO_2) ; RMN ^1H: ($CDCl_3$, δ en ppm): 7.35 (s, 1H, N**H** *Boc*), 5.65 (t, 1H, N**H**-CH2), 3.70 (t, 2H, Cl-C**H2**), 3.45 (q, 2H, N-C**H2**), 1.52 (s, 9H, tBu); SM (ESI^-/ESI^+) : m/z = 257.05 $(M-H^+)^-$, m/z = 259.19 $(M+H^+)^+$.

3A ≡ N-*t*-butyloxycarbonyl, N'-(p-nitrophényl)sulfamide

M = 317.3 g/mol [$C_{11}H_{15}N_3O_6S$]; Pf = 135-137 °C; Rf = 0.46 (CH_2Cl_2); IR (KBr,ν en cm^{-1}): 3325 (NH), 1710 (C=O),1590 (NO_2), 1340 et 1140 (SO_2); RMN ^1H: ($CDCl_3$, δ en ppm): 10.10 (s, 1H, N**H** *Boc*), 8.35 (d, 2H, o-Ar**H**), 8.15 (d, 2H, m-Ar**H**), 7.3 (s, 1H, Ar-N**H**), 1.40 (s, 9H, tBu); SM (ESI^-/ESI^+) : m/z = 316.21 $(M-H^+)^-$, m/z = 318,5 $(M+H^+)^+$.

2.2. Mode opératoire de la déprotection :

Le N-*t*-butyloxycarbonyl sulfamide (1 équivalent) est placé sous agitation magnétique dans peu de CH_2Cl_2 anhydre à 0 °C. Une solution à 25% d'acide trifluoroacétique (TFA) dans du CH_2Cl_2 anhydre est ajoutée goutte à goutte jusqu'à disparition de l'ester carbamique et apparition d'un composé plus polaire. Le déblocage est total au bout de deux heures. Le milieu réactionnel est distillé sous pression réduite et le résidu est co-évaporé deux fois à l'éther diéthylique anhydre. Ces composés sont plus polaires que leurs précurseurs (CCM).

Nous avons isolé:

1B ≡ N-cyclohexylsulfamide

M = 178.3 g/mol [$C_6H_{14}N_2O_2S$]; Pf = huile; Rf = 0.27 (CH_2Cl_2/ CH_3OH 95/5); SM (ESI^-/ESI^+): m/z = 177.42 $(M-H^+)^-$, m/z = 279.17 $(M+H^+)^+$.

2B ≡ N-(2-chloroethyl)sulfamide

M = 158.7 g/mol [$C_2H_7N_2O_2SCl$]; Pf = huile; Rf = 0.10 (CH_2Cl_2/ CH_3OH 95/5); SM (ESI^-/ESI^+): m/z = 157.15 $(M-H^+)^-$, m/z = 159.10 $(M+H^+)^+$.

3B ≡ N-(p-nitrophenyl)sulfamide

M = 217.3 g/mol [$C_6H_7N_3O_4S$]; Pf = huile; Rf = 0.16 (CH_2Cl_2/ CH_3OH 95/5); SM (ESI^-/ESI^+): m/z = 216.12 $(M-H^+)^-$, m/z = 218.33 $(M+H^+)^+$.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

2.3. Accès aux sulfonylurées :

Le sulfamide en solution dans du CH_2Cl_2 anhydre est placée sous agitation dans un bain de glace. L'isocyanate de 2-nitrophényle dissous dans du CH_2Cl_2 anhydre, est ajouté goutte à goutte. Après addition, le mélange est maintenu à froid. La réaction est suivie par CCM, qui montre l'apparition d'un nouveau produit révélé à la ninhydrine. Le milieu réactionnel est dilué au CH_2Cl_2, lavé par trois fractions d'HCl 0.1 N, puis à l'eau jusqu'à pH neutre. La phase organique est séchée sur sulfate de magnésium et concentrée sous pression réduite.

Nous avons isolé ainsi:

1SU ≡ 1C ≡ N-(cyclohexylaminosulfonyl) N'-(*o*-nitrophényl)urée

M = 342.3 g/mol [$C_{13}H_{18}N_4O_5S$]; Pf = huile; Rf = 0.54 (CH_2Cl_2/ CH_3OH 95/5); RMN ^1H: ($CDCl_3$, δen ppm): 8.25-7.3 (m, 4H, H, ArH), 5.95 (s, 1H,N**H**Ar), 5.80 (s, 1H, SON**H**CO), 4.6 (d, 1H,N**H**CHcyc), 2.75(m, 1H, C**H**cyc), 2.10-1,1 (m, 10H, C**H**2 Cycl); SM (ESI^-/ESI^+): m/z = 341.10 $(M-H+)^-$, m/z = 343.32 $(M+H+)^+$.

2SU ≡ 2C ≡N-(2-chloroéthylaminosulfonyl) N'-(*o*-nitrophényl)urée

M = 322.7 g/mol [$C_9H_{11}N_4O_5SCl$]; Pf = huile; Rf = 0.32 (CH_2Cl_2/ CH_3OH 95/5); RMN ^1H: ($CDCl_3$, δen ppm): 9.50 (s, 1H, N**H**Ph); 8.10-7.10 (4m, 4H, Ar**H**); 5.83 (s, 1H, N**H**Ar); 5.5 (s, 1H, O_2S-N**H**-CO); 5.1 (t, 1H, N**H**CH_2); 3.75 (t, 2H, C**H**$_2$Cl); 2.90(q, 2H, C**H**$_2$N); SM (ESI^- /ESI^+): m/z = 321.45 $(M-H+)^-$, m/z = 323.19 $(M+H+)^+$.

3SU ≡ 3C ≡ N-(p-nitrophénylaminosulfonyl) N'-(*o*-nitrophényl)urée

M = 381.3 g/mol [$C_{13}H_{11}N_5O_7S$]; Pf = huile; Rf = 0.37 (CH_2Cl_2/ CH_3OH 95/5); RMN ^1H: ($CDCl_3$, δen ppm): 9.46 (s, 1H, N**H**Ph); 8.25-6.70 (4m, 8H, 2Ar**H**); 5.1 (s, 1H, N**H**SO_2Ar); 4.9O (s, 1H, N**H**Ar(o-NO_2)); 4.5 (s, 1H, CON**H**SO_2); SM (ESI^-/ESI^+): m/z = 380.01 $(M-H+)^-$, m/z = 382.22 $(M+H+)^+$.

3. Prédiction des propriétés pharmacocinétiques et toxicologiques (ADME/Tox):

Les paramètres ADMET et le profil pharmacocinétique avec la similarité médicamenteuse des SUs étudiées ont été évalués par les serveurs Web offerts gratuitement SwissADME-(http:// www.swissadme.ch/) et PreADMET (ADMET Prediction-Webserver-ADMElab: ADMET Prediction|ADMET Predictor|QSAR|ADMET Database (scbdd.com).

Resultats et discussion:

1. Synthèse des sulfonylurées (SUs) :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Les composés auxquels nous nous sommes intéressés concernent une nouvelle série de sulfonylurées (SUs) issues d'amines aliphatiques et aromatiques primaires. Il s'agit en l'occurrence des composés suivants:

N-(cyclohexylaminosulfonyl) N'-(*o*-nitrophényl) urée (1SU)
N-(2-chloroéthylaminosulfonyl) N'-(*o*-nitrophényl) urée (2SU)
N-(p-nitrophénylaminosulfonyl) N'-(*o*-nitrophényl) urée (3SU)

La synthèse de ces composés se fait en trois étapes: (1) carbamoylation-sulfamoylation, (2) déprotection et (3) réaction des amines issues de la déprotection avec l'isocyanate de l'*o*-nitrophényle.

Les produits intermédiaires de synthèse et les produits finaux sont caractérisés par leurs rapports frontaux (Rf), leurs points de fusion (Pf), spectres IR, spectres RMN ^{1}H et leurs spectres de masse (ES-MS).

1.1. Carbamoylation-sulfamoylation: accès aux N-Boc-sulfamides 1A-3A

La réaction se fait par addition du tertiobutanol sur l'isocyanate de chlorosulfonyle (ICS) dans le CH_2Cl_2 anhydre à 0 °C. Suivie d'une sulfamoylation par l'amine de départ et la triéthylamine dans le même solvant anhydre, selon la Fig. 1.

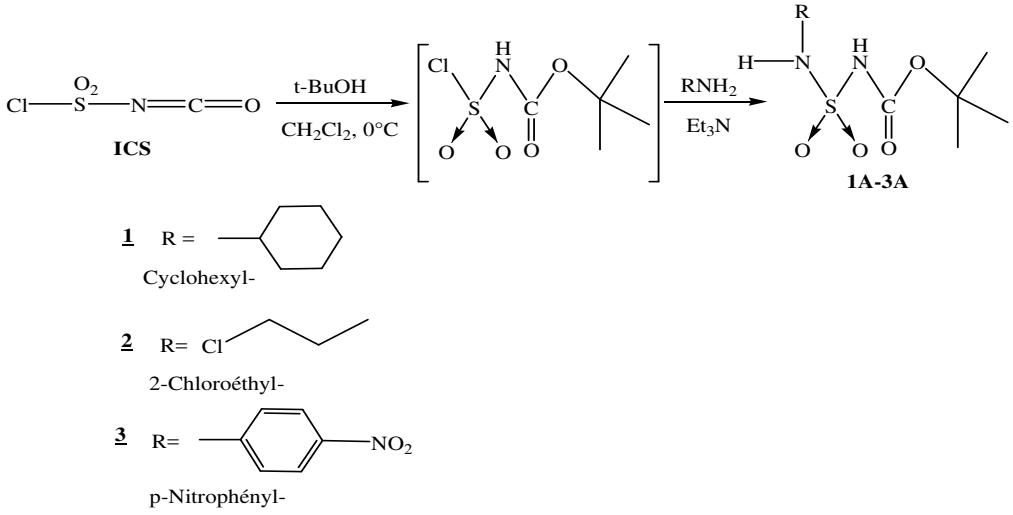


Fig. 1. Accès aux N-Boc-sulfamides 1A-3A

Ces composés se présentent sous forme de solides blancs, recristallisables dans le mélange CH_3OH-éther. Ils sont révélés à la ninhydrine, bien solubles dans les solvants polaires, et insolubles dans l'éther et l'hexane.

3.2. Déprotection: accès aux sulfamides 1B-3B

Le groupement Boc est facilement éliminé par un traitement à l'acide trifluoroacétique-dichlorométhane (25-75), selon le schéma réactionnel sur la Fig. 2.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

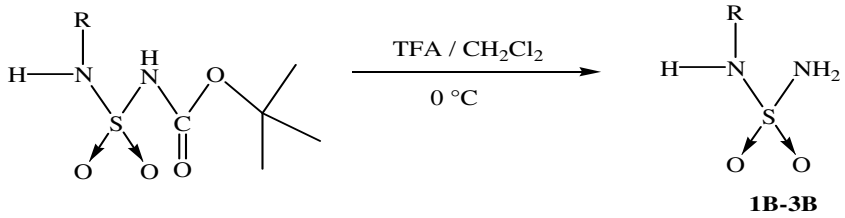


Fig. 2. Accès aux sulfamides 1B-3B

Ces composés sont plus polaires que leurs précurseurs ils se présentent sous forme d'huiles.

3.3. Accès aux sulfonylurées 1C-3C

La synthèse des sulfonylurées SUs se fait par addition des sulfamides (1B-3B) sur l'isocyanate de l'*o*-nitrophényle dans le dichlorométhane anhydre à 0 °C, selon la Fig. 3.

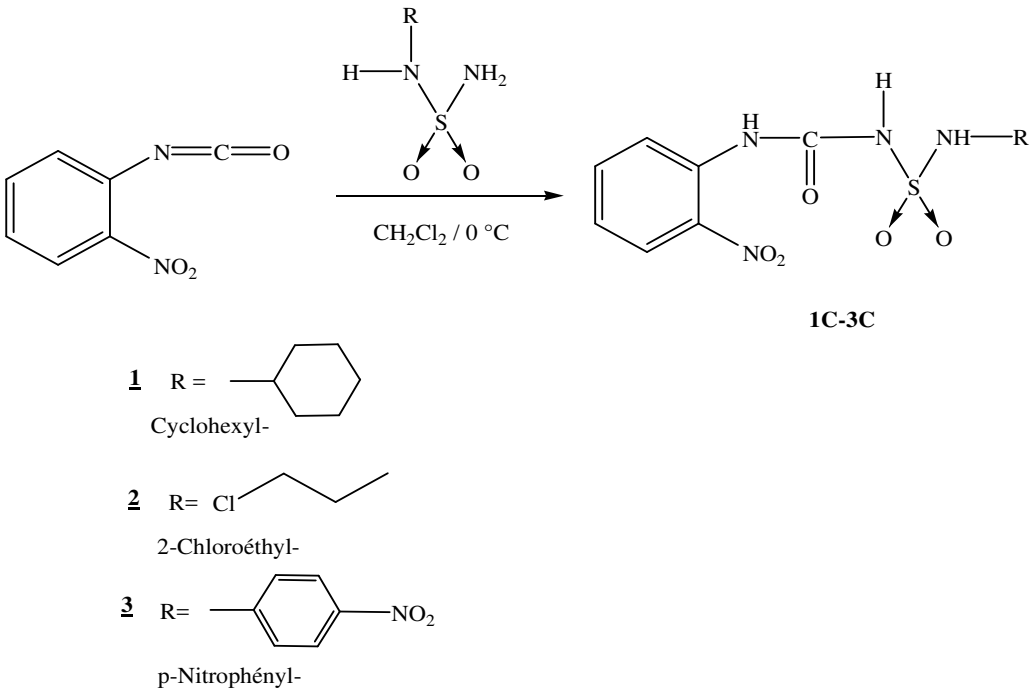


Fig. 3. Accès aux sulfonylurées 1C-3C

Ces composés sont isolés sous forme d'huiles jaunâtres. Ils sont révélés à la ninhydrine.

2. Prédictions ADMET in silico

Les propriétés physico-chimiques et les paramètres pharmacocinétiques des SUs étudiées ont été déterminés in silico par les logiciels SwissADME et Pre-ADMET pour explorer leurs caractéristiques de type médicament. Les principaux descripteurs sont donnés dans les tableaux 1 et 2.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Comp.	Parametres de Lipinski					nROTB[e]	TPSA[f]	BIO Score[g]	PAINS #alerts[h]	Saccess[i]
	MW[a]	Log *P*[b]	HBA[c]	HBD[d]	Violations					
1SU	342.37	1.883	6	3	0	7	141.50	0.55	0	3.18
2SU	322.73	0.789	6	3	0	8	141.50	0.55	0	3.03
3SU	381.32	1.981	7	3	1	8	187.32	0.55	0	3.29

a Masse moléculaire (g/mol)
b Logarithme du coefficient de partage entre le n-octanol et l'eau
c Nombre d'accepteurs de liaison H (atomes O et N)
d Nombre de donneurs de liaison H (groupes OH et NH)
e Nombre de liaisons rotatives
f Surface polaire topologique (Å²)
g Score de biodisponibilité
h Nombre d'alertes de structures d'interférence de Pan Assay
i Accessibilité synthétique

Tableau 1. Prédiction SwissADME physico-chimique et ADME des SUs analysées

En ce qui concerne les propriétés physico-chimiques présentées dans le tableau 1, les dérivés étudiés présentent une violation nulle de la règle de Lipinski pour les médicaments oraux à l'exception du toisième dérivé. (1) Poids moléculaire (MW) inférieur à 500, compris entre 322.73 et 381.32, qui prédit un transport, une absorption et une diffusion faciles des composés. (2) Bonne propriété lipophile avec des valeurs de log P ne dépassant pas 4,15, entre 0.789 et 1.981, suggérant une bonne perméabilité à travers la membrane cellulaire. (3) Le nombre de liaisons hydrogène à donner par le soluté aux molécules d'eau dans une solution aqueuse (HBD) est inférieur à 5, trois liaisons pour tous les SUs et (4) le nombre de liaisons hydrogène à accepter par le soluté des molécules d'eau (HBA) est inférieur à 10, compris entre 6 et 7. Ainsi, les SUs examinées devraient théoriquement manifester une bonne absorption orale. De plus, les dérivés étudiés présentaient un nombre de valeurs de liaisons rotatives inférieur à 10, compris entre 7 et 8 et des valeurs de surface polaire topologique (TPSA) de l'ordre de 141.50 A^2, démontrant une bonne perméabilité, absorption et transport via les membranes biologiques à l'exception du troisième dérivé. Toutes les SUs examinées ont montré des scores de biodisponibilité élevés de 0.55 et les composés interférentiels par essai pan (PAINS) n'ont présenté aucune alerte pour tous les résultats. Enfin, les scores d'accessibilité synthétique de tous les dérivés ont été obtenus entre 3.03 et 3.29.

De plus, l'étude in silico des paramètres pharmacocinétiques a été réalisée à l'aide du logiciel Pre-ADMET sur les coefficients de perméabilité Caco-2 (adénocarcinome du côlon humain) pour l'absorption orale des médicaments et l'absorption intestinale humaine (HIA) pour évaluer les propriétés d'absorption, le coefficient de partage de la barrière hémato-encéphalique (BBB) et la liaison aux protéines plasmatiques humaines (PPB) pour la prédiction de la distribution des médicaments et le test d'Ames pour vérifier la toxicité. Les résultats générés à cet égard sont présentés dans le tableau 2.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Comp.	HIA (%)[a]	Caco-2 (nm/s)[b]	Sensibilisation Cutanée	BBB[c]	PPB (%)[d]	Ames_test
1SU	0.593	-5.142	Non-sensitizer	0.613	80.603	négatif
2SU	0.564	-5.191	Non-sensitizer	0.704	63.308	positif
3SU	0.554	-5.285	Non-sensitizer	0.823	87.769	négatif

a Pourcentage d'absorption intestinale humaine
b Perméabilité cellulaire de l'adénocarcinome
c Pénétration de la barrière hémato-encéphalique
d Liaison aux protéines plasmatiques

Tableau 2. Pré-ADMET prédictions d'absorption, distribution, métabolisme, excrétion et toxicité des SUs analysées

Lors de l'évaluation des propriétés d'absorption des SUs étudiées, les valeurs HIA ont montré que tous les dérivés peuvent être classés comme composés bien absorbés (> 30 %). Ils présentaient une perméabilité cellulaire moyenne dans les modèles Caco-2. Enfin, le test de la sensibilisation cutanée a montré qu'ils sont non sensibilisant.

Tous les dérivés des SUs analysés ont présenté des valeurs de pénétration supérieures à 0.40, allant de 0.613 à 0.823. Ainsi, on vérifie qu'ils sont actifs dans le système nerveux central (SNC). Selon les résultats du PPB, les dérivés étudiés se sont avérés être faiblement liés aux protéines plasmatiques humaines avec des valeurs de PPB inférieures à 90 %, de 63.308 à 87.769. Toutes les SUs soumises au test d'Ames étaient prédites comme non-mutagènes à l'exception du dérivé 2SU. Sur la base des résultats de l'évaluation des propriétés ADME/Tox, les SUs étudiées ont satisfait à tous les critères requis pour l'administration orale, elles peuvent être reportées pour une évaluation plus approfondie.

Conclusion:

L'objectif du travail de synthèse consistait en premier lieu à préparer une nouvelle série de sulfonylurées dans le but d'avoir de nouveaux agents chimiothérapeutiques. Touts les sulfonylurées synthétisées et leurs produits intermédiaires de synthèse ont fait l'objet de caractérisation par plusieurs méthodes physicochimiques et spectrales dans le but d'élucider leurs structures. L'étude de prédiction ADME/Tox a révélé que les sulfonylurées étudiées peuvent être de bons candidats comme agents anticancéreux.

Références:

Burger K., Hoss E., Geith K. (1990), Synthesis, **360:** 1990.

Calabresi P., Parks R. E. Jr. (1985), *Chemotherapy of neoplastic diseases* In: A. G. Oilman, L. S. Goodman, T. W. Rail, and F. M. Vrad (eds.), The Pharmacological Basis of Therapeutics, pp. 1243. New York: MacMillan Publishing Co.

Can N.O., Osmaniye D., Levent S., Sağlık B.N., Korkut B., Atlı O., Ozkay Y., Kaplancıklı Z.A. (2018), *Design, synthesis and biological assessment of new thiazolylhydrazine derivatives as selective and reversible hMAO-A inhibitors*, Eur. J. Med. Chem. **144:** 68-81.

Cheng F., Li W., Zhou Y., Shen J., Wu Z., Liu G., Lee P.W., Tang Y. (2012), *ADMETSAR: a comprehensive source and free tool for assessment of chemical ADMET properties*, J. Chem. Inf. Model **52:** 3099-3105.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

De Vita V. T., Carbone P. B., Owens A. H. Jr., Gold G. L., Krant M. J., Edmonson J. (1965), *Clinical trials with l,3-bis(2-chloroethyl)-l-nitrosourea*, Cancer Res., **25:** 1876-1881.

Englert H. C., Gerlach U., Goegelein H., Hartung J., Heitsch H., Mania D., Scheidler S. (2001), J. Med. Chem., **44:** 1085.

Ferner R. E., Alberti K. G., Quart M. M. (1989), J. Med., New Ser. **73(271):** 987.

Gilman J. W., Otonari Y. A. (2003), Synth. Commun., **23:** 335.

Goodman L.S. (1996), *The pharmacological Basis of Therapeutics*, 9th edition. New York: McGraw Hill

Harper C. (1990), J. Med. Chem., **43:** 2393-2406.

Howbert J. J. (1990), *Novel Agents Effective against Solid Tumors: The Diarylsulfonylureas. Synthesis, Actvities, and Analysis of Quantitative Structure-Activity Relationships*, J. Med. Chem., **33(9):** 2393-2407.

Howbert J. J., Grossman C. S., Crowell T. A., Reider B. J., Harper R. W., Kramer K. K., Tao E. V., Aikens J., Poore G. A., Rinzel S. M., Grindey G. B., Shaw W. N., Todd G. C. (1990), J. Med. Chem. **33:** 2393.

Kimura F., Haga T., Sakashita N., Honda C., Hayashi K., Seki T., Minamida K. (1986), EP **184:** 385.

King C. (1960), J. Org. Chem., **25:** 352.

Klopman G., Stefan L.R., Saiakhov R.D. (2002), *ADME evaluation: 2. A computer model for the prediction of intestinal absorption in humans*, Eur. J. Pharm. Sci. **17:** 253- 263.

Kristinsson H., Toepfl W. (1984), U.S. patent **4(521)** 597.

Lamer J. (1980) In Goodman and Gilman's *The Pharmacological Basis of Therapeutics*, 6th ed.; Gilman, A. G.; Goodman, L. S.; Gilman, A., Eds.; Macmillan Publishing Co., Inc.: New York.

Levin V. A., Wilson C. B. (1976), *Nitrosourea therapy for primary malignant gliomas*, Cancer Treat. Rep., **60:**719-724.

Levit, G. (1991), ACS Symp. Ser., **443:** 17.

Meyer W., Foery W., Toepfl W. (1984), U.S. patent **4(518)** 776.

Nisha C.M., Kumar A., Vimal A., Bai B.M., Pal D., Kumar A. (2016), *Docking and ADMET prediction of few GSK-3 inhibitors divulges 6-bromoindirubin-3-oxime as a potential inhibitor*, J. Mol. Graph. Mod., **65:** 100-107.

Prakash V., Timasheff S. N. (1983), J. Biol. Chem., **258:** 1689-1697.

Szczepanski H., Foery W., Meyer W., Toepfl W. (1984), EP **101**: 670.

Wheeler G. P. (1975), *Mechanism of action of nitrosourea*. In: A. C. Salterelli and D. G. Johns (eds.), Handbook of Experimental Pharmacology, Vol. 38, Part 2, Berlin: Springer-Verlag, Inc.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

ÉTUDE EN SOLUTION ET A L'ETAT SOLIDE DES COMPLEXES DE LA LORATADINE AVEC LE FER (II)

Hassina FISLI
Enseignante-chercheuse, MCA, Laboratoire de chimie appliquée (LCA), Département des sciences de la matière, Faculté des mathématiques, informatiques et sciences de la matière, Université 8 Mai 1945 Guelma - Algérie, e-mail: fisli.hassina@univ-guelma.dz

Marwa BENMABROUK
Doctorante, Laboratoire de chimie physique (LCP), Département des sciences de la matière, Faculté des mathématiques, informatiques et sciences de la matière, Université 8 Mai 1945 Guelma - Algérie, e-mail: benmabrouk.marwa@univ-guelma.dz

Mohamed Lyamine CHELAGHMIA
Enseignant-chercheur, MCA, Laboratoire d'analyses industrielles et génie des matériaux (LAIGM), Département de génie des procédés, Faculté des sciences techniques, Université 8 Mai 1945 Guelma, BP 401, Guelma, 24000, Algérie, e-mail: chelaghmia.mohamedlyamine @univ-guelma.dz

Abstract:
La loratadine est un antihistaminique de synthèse de deuxième génération très utilisé comme antiallergique pour lutter contre les différentes manifestations de l'allergie. Cependant sa faible hydrosolubilté conduit à la diminution de son activité biologique. Des recherches récentes ont montré que la complexation de molécules douées d'activité biologique avec les métaux de transition augmente considérablement leur activité biologique et par conséquent diminue leur toxicité. Dans ce travail nous avons synthétisé, identifié et caractérisé les complexes de la loratadine avec le fer (II) en solution et à l'état solide. L'étude en solution a été réalisée par spectrophotométrie UV-visible et voltamétrie différentielle à impulsions (DPV) à partir desquelles nous avons pu mettre en évidence la formation d'un complexe de stœchiométrie 1:1 et évalué la constante de stabilité. Parallèlement, le complexe synthétisé à l'état solide a été caractérisé par plusieurs méthodes physicochimiques et spectrale (couleur, Pf, Rf et IR). Une autre étude concernant la mesure de l'hydrosolubilité du complexe a été entreprise. Les résultats obtenus indiquent que la complexation agit en faveur de l'amélioration de l'hydrosolubilité.

Key words: Loratadine ; Complexes des métaux de transition ; Voltampérométrie différentielle à impulsions; Spectroscopie UV-visible ; Spectroscopie IR

Introduction:

Dans un nombre conséquent et toujours croissant de pays industrialisés, l'allergie est un véritable phénomène de société émergent. En 1980, 10 % de la population en souffrait de l'allergie, en 1999 plus de 30 %, maintenant l'Organisation Mondial de la Santé (OMS) classe les allergies au 4e rang des maladies chroniques dans le monde. Plus inquiétant encore, l'OMS estime qu'une personne sur deux sera allergique d'ici à 2050 (Molina, 1995; Holgate, 1999).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Par définition, l'allergie est un phénomène d'exagération inflammatoire pathologique de la réponse immunitaire, face à un antigène généralement étranger à l'organisme qu'on appelle allergène (Delman et al., 2002).

Les allergies sont dues soit à un terrain atopique chez des sujets prédisposés génétiquement, on parle alors d'atopie, soit à divers allergènes, comme les poils de chat. Dans le cas d'un terrain atopique, on observe généralement une prédisposition héréditaire de la personne, avec des antécédents familiaux d'allergies. Dans ce cas, de très faibles quantités d'allergène suffisent pour déclencher une allergie (Bonnamy, 2012 ; Barnes, 1999).

Les allergies apparaissent sous plusieurs formes. Ces manifestations peuvent être cutanées (urticaire et eczéma), respiratoires (rhinite allergique, asthme), ou ophtalmologiques (conjonctivite). Cependant, les conséquences peuvent parfois être beaucoup plus graves, puisque des allergies sont à l'origine de chocs anaphylactiques ou d'œdèmes de Quincke (Bonnamy, 2012).

Il existe de nombreux médicaments qui permettent de lutter contre les différentes manifestations de l'allergie : les décongestionnants, les antileucotriènes, les corticoïdes ou les antihistaminiques. Les antiallergiques antihistaminiques sont les plus utilisés, ils ont la faculté d'agir spécifiquement sur l'histamine ; une molécule qui intervient de façon prépondérante dans les mécanismes d'inflammation et d'allergie (Barnes, 1999).

Ils apparaissent dans 90% des prescriptions et constituent donc le premier traitement chez l'adulte et l'enfant pour le traitement symptomatique de diverses manifestations allergiques cutanées ou muqueuses. Les antihistaminiques de synthèse constituent un large groupe de substances chimiquement hétérogènes (Trevor et al., 2010). Selon leur puissance et leurs effets secondaires, l'on distingue les antihistaminiques de première génération de ceux de seconde génération, doués de propriétés antihistaminiques plus puissantes (Deruiter, 2001; Vardanyan et al., 2006; Kar, 2007).

Cependant, les antihistaminiques de synthèse sont des molécules très peu solubles dans l'eau. Leur faible hydrosolubilité diminue considérablement leur activité biologique (Wilson, 1999). Plusieurs études ont montré que la complexation avec les métaux de transition augmente considérablement l'activité biologique des médicaments (Lipinski et al., 1997 ; Singel, 1982).

Un complexe métallique est constitué d'un ion métallique central sur lequel viennent se fixer un certain nombre de molécules neutres ou d'ions, appelés ligands.
Les propriétés chimiques de l'assemblage qui en résulte dépendent de la nature de la liaison entre l'ion métallique et les ligands et de l'arrangement géométrique de ceux-ci autour de l'ion central, lui-même contrôlé par les propriétés électroniques de l'ion et des ligands (Kettle, 1999).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Problématique:

Parmi les différentes options thérapeutiques pour les affections allergiques les antihistaminiques de synthèse sont considérés comme les meilleurs médicaments antiallergiques. Dans cette étude, notre choix s'est porté sur l'antihistaminique de synthèse commercialisé loratadine (LOR), qui fait partie de la classe la plus étudiée de médicaments antiallergiques à usage systémique avec une efficacité prouvée. C'est un antihistaminique oral efficace et très utilisé dans la prise en charge des différents symptômes de l'allergie (Walsh, 2002; Banerji et al., 2007).

Cependant, la loratadine est, comme tous les antihistaminiques de synthèse, une molécule peu hydrosoluble, et présente par conséquent certains inconvénients liés à sa liposolubilité qui affecte son activité biologique (Robinson, 1996 ; Khan et al., 2004). Sa très faible solubilité dans l'eau et sa nature hydrophobe peuvent être à l'origine d'une biodisponibilité réduite et variable qui sont les inconvénients de son administration orale, car le médicament peut avoir une efficacité thérapeutique réduite (Wilson, 1999 ; Tapan et al., 2007).

Une variété de formulations telles que la dispersion solide, les milieux micellaires et les complexes d'inclusion (Patil et Paradkar, 2006 ; Li et al., 2008 ; Nacsa et al., 2009 ; Popovic et al., 2009 ; Baird et Taylor, 2010 ; Szabados- Nacsa et al., 2011; Pooja et al., 2011)
ont été rapportées pour améliorer la vitesse de dissolution et augmenter la biodisponibilité de la loratadine.

Ces dernières années, la complexation avec les métaux a été utilisée avec succès pour améliorer les propriétés pharmacologiques et toxicologiques et pour réduire les effets secondaires indésirables de plusieurs médicaments; de nombreux médicaments possédaient des propriétés pharmacologiques et toxicologiques modifiées lorsqu'ils étaient administrés sous forme de complexes métalliques (Lipinski et al., 1997 ; Singel, 1982).

Ainsi et dans le cadre de l'amélioration des propriétés physicochimiques de la loratadine, nous nous sommes intéressés à la synthèse des complexes de coordination entre ce médicament et le fer (II).

Nous envisageons la préparation de nouvelles formulations à base de métaux de transition tout en suivant les étapes suivantes : l'extraction et la caractérisation du principe actif loratadine, la synthèse et l'étude physicochimique (identification et caractérisation) de ses complexes de coordination avec le fer (II) en solution et à l'état solide et finalement l'évaluation de l'hydrosolubilité du complexe.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

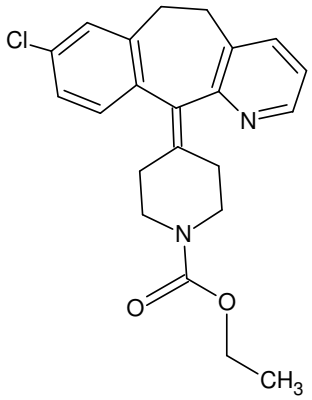


Fig.1. Structure chimique de la loratadine

Matériels et méthodes:

Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été réalisées sur plaques de silice $60F_{254}$ d'épaisseur 0.2 mm. Le solvant d'élution est composé de 95% dichlorométhane et 5% méthanol. Les taches sont révélées sous lumière ultraviolette à 254 nm. Les spectres UV-visible ont été obtenus sur un spectrophotomètre UV-visible à double faisceau Shimadzu model UV1800, à température ambiante. Des cuves en quartz de 1cm de trajet optique sont utilisées. Les spectres IR ont été effectués sur un spectromètre Perkin-Elmer FT-IR spectrometer. Les pastilles ont été préparées en utilisant le KBr comme support inerte. Les nombres d'onde sont exprimés en cm^{-1}. Les voltampérogrammes ont été déterminés à l'aide d'un Potentiostat de type VersaSTAT 3, marque Princeton Applied Research. La mesure des points de fusion non corrigés est effectuée à l'aide d'un banc Kofler HEIZBANK type WME.

Extraction du principe actif:

Le principe actif a été isolé par extraction liquide-liquide (dichlorométhane/eau), à partir de la formulation médicamenteuse commercialisée ALLERTINE contenant 20×10 mg/boite de loratadine, achetée d'une pharmacie locale. Après extraction, décantation, séchage et évaporation du solvant, nous avons isolé notre produit sous forme de solide (poudre cristalline blanche). Nous avons réalisé une série d'analyses (CCM, Pf et IR) pour l'identifier (prouver qu'il s'agit de la loratadine) et vérifier sa pureté.

Mise en évidence :

Pour la mise en évidence de la formation du complexe fer-loratadine (Fe-LOR), nous avons préparé des solutions équimolaires de loratadine, de fer (II) et de leur complexe attendu (1.00×10^{-5} M pour l'étude par spectroscopie UV-Vis et 1.00×10^{-3} M pour l'étude par voltamétrie différentielle à impulsions (DPV). Les spectres d'absorption et les voltampérogrammes ont été enregistrés à température ambiante.

Détermination de la stœchiométrie par la méthode des variations continues (en utilisant la spectroscopie UV-Vis) :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Les solutions de loratadine et de fer (II) ont été préparées à la même concentration (1.00×10^{-5} M). Pour déterminer la stœchiométrie du complexe Fe-LOR selon la méthode des variations continues (Job, 1928), nous avons fait varier la teneur en métal de manière à obtenir une série de solutions, dans lesquelles sa fraction molaire variait entre 0.1 et 0.8, tout en conservant la somme des concentrations de loratadine et du fer constantes.

Détermination de la stœchiométrie par la méthode des rapports molaires (en utilisant la DPV) :

Les solutions de loratadine et du métal sont préparées à partir de solutions mères aux mêmes concentrations de 1.00×10^{-3} M, en fixant le volume de ligand (à 20 ml) et en variant celui du métal (de 4 à 60 ml) (Connors, 1987). Puis mesurer l'intensité de courant maximale.

Détermination de la constante de stabilité :

La constante de stabilité a été déterminée en utilisant la méthode de Benssi-Hildbrand (Beltran-Porter et al.,1983). Elle consiste à faire varier la concentration du métal tout en fixant celle du ligand. La concentration de loratadine est fixée à 1.00×10^{-5} M et celle du métal varie entre 2.00×10^{-4} et 8.00×10^{-4} M. Pour préparer les solutions analysées, on mélange deux volumes égaux des solutions de loratadine et du métal.

Synthèse du complexe Fe-LOR:

Le complexe a été préparé à partir d'une solution de métal (sulfate ferreux $FeSO_4.7H_2O$) dans l'eau et sous agitation magnétique à 60 °C et de loratadine dissout dans peu de méthanol. Le mélange réactionnel est soumis à reflux. Le précipité formé après 24 heures est séché puis caractérisé (couleur, Pf et IR).

Étude de l'hydrosolubilité :

L'hydrosolubilité de la loratadine et de son complexe Fe-LOR a été mesurée par la méthode des flacons agités. Nous avons préparé des solutions de concentration de l'ordre de 1.00×10^{-5} M de loratadine et de son complexe Fe-LOR dans l'octanol. Nous avons prélevé par la suite 2.5 ml de chacune de ces solutions et on y a ajouté le même volume d'eau. Nous avons agité par un appareil ultrason (P-Selecta H-D) pendant 5 minutes. Les deux phases ont été ensuite séparées par centrifugation (Sigma 2-7) et les mesures des absorbances aux longueurs d'onde correspondantes ont été effectuées par un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau Shimadzu model UV1800.

Résultats et discussions:

Dans cette partie nous allons discuter les résultats de l'extraction, de la synthèse, de la caractérisation et de l'identification de la loratadine et de ses complexes avec le fer (II), en solution et à l'état solide, respectivement.

1. Caractérisation de la loratadine :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Le tableau 1 regroupe les propriétés physicochimiques et spectrales du produit isolé et de la loratadine pure (issues de la littérature) (Reddy et al.,2003; Mansury et al., 2015).

Propriété		Loratadine pure	Produit isolé
Couleur		cristaux blancs	cristaux blancs
Point de fusion (C°)		134-136	136
R_f*		-	0.36
IR (KBr, ν en cm^{-1})	**C=O**	1703	1704
	C=C	1560	1567
	C-O	1227	1222
	C-N	1435	1434
	C-Cl	762	763

(*) Éluant CH_2Cl_2/CH_3OH (95/5)

Tableau 1. Propriétés physicochimiques et spectrales du produit isolé et de la loratadine pure (issues de la littérature)

Après extraction et évaporation du solvant, le produit obtenu a été analysé par CCM pour vérifier sa pureté. Le produit isolé est visible sous UV et est révélé à la ninhydrine. La CCM du produit isolé montre une seule tâche, ce qui indique que le produit est pur. Nous avons utilisé ensuite le Pf, qui est une propriété caractéristique, pour identifier et vérifier la pureté de notre produit.

Après extraction, le produit isolé s'est avérée être une poudre cristalline blanche, son point de fusion s'est avéré être 136 °C. L'étude FT-IR conclut que les pics caractéristiques du produit isolé et de loratadine (Lin et al., 2010) étaient comparables dans la plage de 4000 à 450 cm^{-1} (Tableau 1).

La comparaison du point de fusion du produit isolé (136 °C) avec celui de la loratadine (134-136 °C) (Reddy et al.,2003; Mansury et al., 2015), et l'étude de son spectre IR et sa comparaison avec celui de la loratadine pure issu de la littérature (Reddy et al.,2003; Mansury et al., 2015) ont apporté chacune une preuve supplémentaire, et ont par la suite confirmé l'identité de la structure obtenue: nous avons pu extraire la loratadine pure.

2. Caractérisation des complexes Fe-LOR :

Nous avons procédé pour la caractérisation et la confirmation de la formation des complexes entre la loratadine et le fer (II), à deux approches: l'étude en solution et l'étude à l'état solide. Pour l'étude en solution nous avons utilisé deux méthodes d'analyse : la DPV et la spectroscopie UV-vis. À l'état solide, et suite à la complexation du ligand au métal, ses propriétés physicochimiques (couleur, Pf et spectre IR) se trouvent modifiées. Ces changements permettent de mettre en évidence la formation du complexe.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

2.1. Étude en solution :

2.1.1. Mise en évidence de la formation du complexe en utilisant la spectroscopie UV-Vis :

Cette méthode consiste à comparer les spectres d'absorption du fer (II) et de la loratadine avec le spectre de leur mélange (complexe potentiel correspondant) dans les mêmes conditions (Fig. 2).

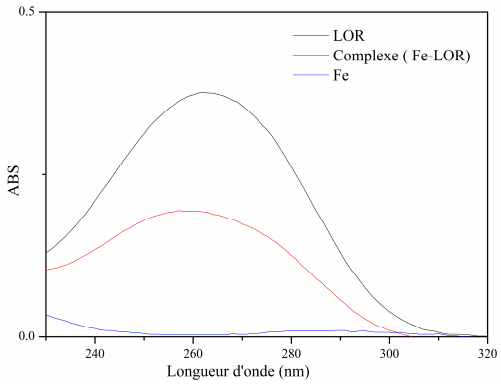


Fig.2 Mise en évidence de la formation du complexe Fe-LOR par UV-Vis

Le spectre de loratadine absorbe à 262 nm et le complexe potentiel a un spectre d'absorption avec un maximum à 257 nm tout à fait différent de ses précurseurs. Ainsi, la formation du complexe entre la molécule de loratadine et le fer (II) est mise en évidence par la différence entre les spectres des deux composés de départ et celui du complexe potentiel: il y a apparition d'une nouvelle bande d'absorption caractéristique dont le maximum est différent de celui des réactifs en plus de la diminution de l'intensité d'absorption (effet hypochrome) dans le spectre du complexe.

2.1.2. Mise en évidence de la formation du complexe en utilisant la DPV:

Notre méthodologie pour mettre en évidence la formation du complexe Fe-LOR, consistait à comparer les voltampérogrammes du métal et du ligand avec celui de leur complexe potentiel correspondant dans les mêmes conditions, et de ce fait, de suivre les changements en intensité de courant (I) subis suite à la complexation. En effet, et comme le montre la Fig. 3, qui représente les voltampérogrammes du fer (II), de la loratadine et de leur mélange, le ligand et le métal donnent chacun des voltampérogrammes différents pour les formes libres et complexée.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

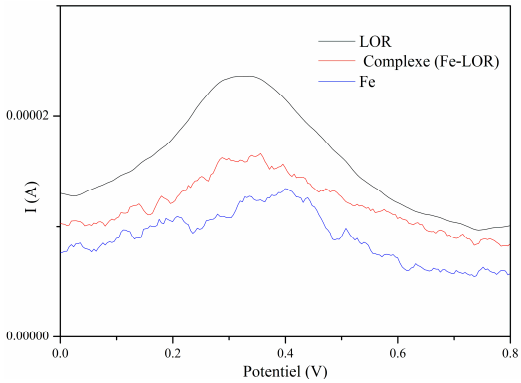


Fig. 3 Mise en évidence de la formation du complexe Fe-LOR par DPV

Ainsi, la formation de complexe entre le métal et la loratadine est mise en évidence par la différence entre les voltampérogrammes des composés de départ et celui du complexe.

2.1.3. Détermination de la stœchiométrie par la méthode des variations continues (en utilisant la spectroscopie UV-Vis) :

La méthode des variations continues ou de Job est une méthode générale qui ne dépend pas de la technique d'étude des complexes mais impose un paramètre expérimental lié à la complexation qui varie en fonction de la concentration du complexe formé en solution (Job, 1928).

Pour déterminer la stœchiométrie du complexe Fe-LOR selon la méthode de job, nous avons mesuré l'absorbance maximale d'une série de mélanges en proportions variables de solutions équimolaires de fer (II) et de loratadine comme rapporté dans la partie expérimentale.

La forme de la courbe obtenue, en traçant l'absorbance (Abs) en fonction de la fraction molaire du métal dans le mélange (FM_M), est liée aux types d'interactions métal-ligand, c.à.d. au nombre de ligands entourant le métal. Le tracé de la courbe Abs = f(FM_M) (Fig. 4) montre l'apparition de la forme convexe et d'un point d'inflexion à l'abscisse FM_M = 0.5, c'est-à-dire que le complexe qui s'est formé est de stœchiométrie1:1 [M:L].

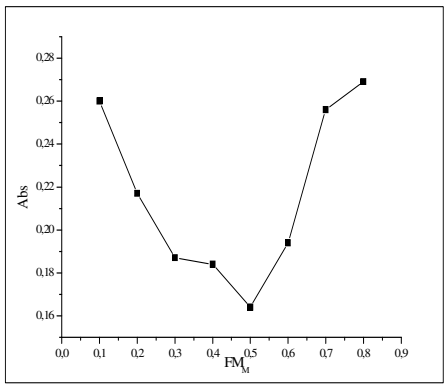


Fig. 4. Détermination de la stœchiométrie du complexe Fe-LOR par la méthode des variations continues

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

2.1.4. Détermination de la stœchiométrie par la méthode des rapports molaires (en utilisant la DPV) :

Afin de valider les résultats obtenus par la méthode des variations continues pour la détermination de la stœchiométrie, nous avons utilisé une deuxième méthode, celle des rapports molaires (Beltran-Porter et al.,1983). Où l'on exprime l'intensité de courant en fonction du rapport des concentrations du métal et du ligand.

Le tracé d'une propriété propre au complexe, dans notre cas l'intensité de courant maximale en utilisant la DPV en fonction des rapports molaires [Fe]/[LOR] est étudié afin de détecter une éventuelle discontinuité ou un changement brutal de pente correspondant au rapport stœchiométrique (n/m) pour le complexe Fe_nLOR_m.

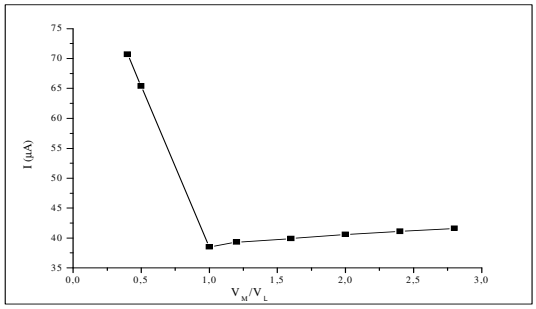


Fig. 5. Détermination de la stœchiométrie du complexe Fe-LOR par la méthode des rapports molaires

Les résultats expérimentaux obtenus montrent, comme indiqué sur la Fig. 5 que la courbe Abs= f (V_M/V_L) présente une rupture de pente à l'abscisse $V_M/V_L = 1$, ce qui signifie que le complexe formé à une stœchiométrie 1:1.

Les deux méthodes utilisées pour la détermination de la stœchiométrie ont montré que la composition du complexe était 1:1 (M:L). Quand le rapport molaire entre le Fe et la loratadine est 1:1, il y a un point de virage, de même pour la méthode de Job où le maximum d'absorbance correspond à une fraction de métal égale à 0.5, démontrant la même stœchiométrie.

2.1.5. Détermination de la constante de stabilité par la méthode de Benessi-Hildebrand (en utilisant la spectroscopie UV-Visible):

Nous avons entrepris cette étude afin d'évaluer la stabilité du complexe Fe-LOR. La Fig. 6 montre l'évolution des spectres d'absorption de la loratadine après l'ajout de concentrations croissantes de métal, lors de la détermination de la constante de stabilité du complexe.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

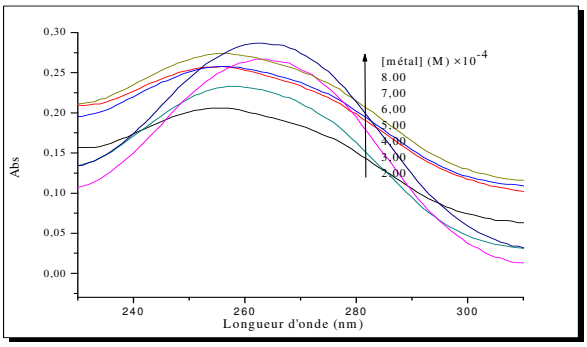


Fig. 6. Évolution des spectres d'absorption de la loratadine lors de la détermination de la constante de stabilité du complexe

Pour déterminer la constante de stabilité, nous avons exprimé le rapport de la concentration de la loratadine et l'absorbance maximale en fonction de l'inverse de la concentration du Fe (II), selon l'équation suivante (méthode de Benessi-Hildebrand) (Connors, 1987):

$$\frac{[LOR]}{A} = \frac{1}{K.\varepsilon}.\frac{1}{[Fe]} + \frac{1}{\varepsilon} \qquad (1)$$

Avec:
[LOR] : Concentration de la loratadine,
A : Absorbance maximale,
K : Constante de stabilité pour une stœchiométrie 1:1 [M:L],
ε : Coefficient d'extinction molaire.

Le tracé [LOR]/A = f (1/[Fe]) a donné une droite, dont le coefficient [1/Kε] représente la pente. Par extrapolation à l'origine, on peut déterminer la valeur 1/ε permettant le calcul de K.

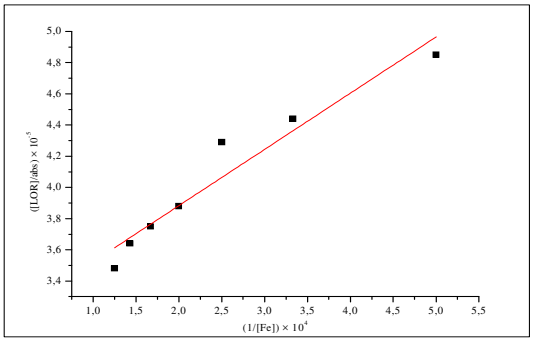


Fig. 6. Détermination de la constante de stabilité

Le traitement des données expérimentales a permis d'obtenir le graphe représenté sur la Fig. 6 et de calculer la valeur de la constante de stabilité du complexe étudié ($K = 8.78 \times 10^4\ M^{-1}$).

2.2. Étude à l'état solide :

2.2.1. Caractérisation du complexe :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

2.2.1.1. Couleur et Pf

Nous présentons dans ce qui suit les résultats de l'étude de caractérisation du complexe formé à l'état solide par comparaison entre les couleurs, les Pfs et les spectres IR de la loratadine et de son complexe métallique. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2.

Composé	Couleur	Pf (°C)
LOR	Blanche	136
Fe-LOR	Marron	>200

Tableau 2. Propriétés physicochimiques de la loratadine et de son complexe Fe-LOR

Les réactions de complexation provoquent souvent des changements de couleur, démontrant que les propriétés électroniques des complexes sont différentes de celles des réactifs de départ.

La couleur du complexe potentiel (marron) est différente de celle de la loratadine (blanche) et du sel métallique (verte). C'est le complexe qui est responsable de la nouvelle couleur.

En comparant la valeur du point de fusion de la loratadine libre avec la valeur du Pf de son complexe correspondant (Tableau 2), nous constatons qu'elles sont totalement différentes, ce qui suppose que la complexation a eu lieu.

2.2.1.2. Spectre IR

Parmi les techniques expérimentales spectroscopiques, l'IR est sans doute la technique appliquée la plus utilisée pour la caractérisation des complexes des métaux de transition [g]. L'analyse par spectroscopie IR nous a permis de conclure à la bonne formation du complexe, en comparant le spectre IR du complexe avec celui du ligand correspondant (Fig. 7). En effet, suite à la complexation, on observe un déplacement de certaines bandes du ligand et l'apparition de nouvelles bandes de faibles intensités, indiquant que la coordination du ligand s'est effectuée avec le cation central.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

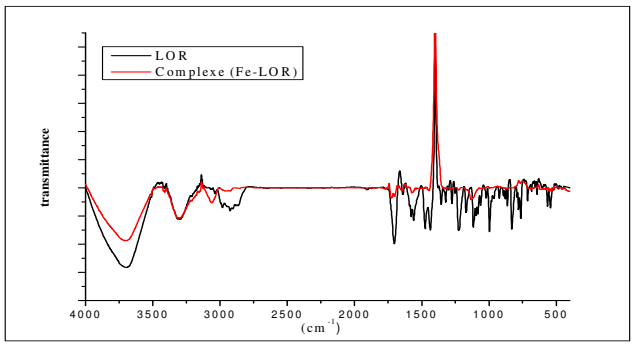


Fig. 7. Superposition des spectres IR de la loratadine (noir) et du complexe Fe-LOR (rouge)

2.2.2. Détermination de l'hydrosolubilité :

L'hydrosolubilité d'un médicament est un facteur important en ce qui concerne son efficacité. En effet pour pouvoir être actif au niveau des cellules, un médicament doit dans un premier temps être véhiculé jusqu'à ces dernières. D'autre part, la lipophilie peut se comprendre comme étant une mesure de la tendance relative d'un soluté à préférer un environnement non aqueux à un environnement aqueux. De ce fait elle joue un rôle important dans le comportement biologique et physicochimique de nombreuses molécules organiques (Wanget al., 1997).

Pour évaluer les effets imputables à la lipophilie, on détermine le coefficient de partage, ou plus communément le logarithme du coefficient de partage entre une phase aqueuse et une phase lipophile. Elle traduit le partage d'un soluté entre l'eau et un solvant peu polaire, le plus souvent l'eau et l'octanol.

Le log P est égal au logarithme du rapport des concentrations de la substance étudiée dans l'octanol et dans l'eau.

$$\text{Log P} = \text{Log } (C_{oct}/C_{eau}) \qquad (2)$$

Cette valeur permet d'appréhender le caractère hydrophile ou hydrophobe (lipophile) d'une molécule. En effet, si le log P est positif, cela exprime le fait que la molécule considérée est bien plus soluble dans l'octanol que dans l'eau, ce qui reflète son caractère lipophile, et inversement. Un log P nul signifie que la molécule est aussi soluble dans un solvant que dans l'autre (Carpy, 1999).

Ainsi, l'hydrosolubilité du complexe synthétisé est un facteur important en ce qui concerne son efficacité en tant qu'antihistaminique. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 3.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Composé	P	Log P
LOR	2.803	0.44
Complexe (Fe-LOR)	0.825	-0.08

Tableau 3. Résultats des mesures de l'hydrosolubilité de la loratadine et de son complexe

Les résultats regroupés au tableau 3 montrent que la loratadine à un log P > 0 et confirment ainsi le fait qu'elle soit liposoluble. L'hydrosolubilité de la loratadine, médicament antihistaminique, objet de cette étude, se trouve améliorée suite à sa complexation avec le fer (II) par diminution du log P.

Conclusion:

L'étude de la formulation de molécules possédant une activité biologique et présentant des limites de solubilité et une activité biologique diminuée ouvre de nombreuses perspectives pour l'amélioration des propriétés physicochimiques par la complexation avec les métaux de transition.

Nous avons utilisé le fer (II) comme agent complexant pour la complexation de la loratadine, un antihistaminique de synthèse commercialisé. Les caractéristiques physicochimiques et spectrales de la loratadine et de ses complexes en solution (mise en évidence, stœchiométrie et constante de stabilité) étudiés par UV-Vis et DPV et à l'état solide (Rf, Pf et IR) nous ont permis de conclure à la bonne formation des complexes. Les résultats de l'étude de la mesure de l'hydrosolubilité nous ont permis de démontrer que la formation du complexe de coordination permet d'améliorer l'hydrosolubilité du médicament étudié.

Références:

Baird J. A., Taylor L.S. (2010), *Evaluation and modeling of the eutectic composition of various drug-polyethylene glycol solid dispersions*. Pharm. Dev. Technol., **16:** 201-211.

Banerji A., Long A.A., Camargo C.A. (2007), *Diphenhydramine versus nonsedating antihistamines for acute allergic reactions: A literature review*, Allergy Asthma Proc., **28:** 418-426.

Barnes P.J. (1999), *Therapeutic strategies for allergic diseases*. Nature, **402** (suppl 6760) : B31–B38.

Beltran-Porter A., Beltran-Porter D., Cervilla A., Ramirez J.A. (1983), *Simultaneous determination of stoichiometry, degree of condensation and stability constant A generalization of the molar-ratio method*, Talanta, **30 (2):** 124-126.

Bonnamy et Coste (2012), Le guide des allergies. Disponible sur <http://allergies.comprendrechoisir.com/ebibliotheque/liste>

Carpy A. (1999), *Importance de la lipophilie en modélisation moléculaire*. Analysis magazine, **27:** 18-21.

Connors K.A. (1987), *Binding constants: the measurement of molecular complex stability,* Wiley-Interscience, New York.

Delman D.C.A., Casale T.B., Corren J. (2002), *Manual of allergy and immunology*. 4e Éd. Philadelphie : Lippincott Williams and Wilkins.

Deruiter J. (2001), *Histamine H1-receptor antagonists: antihistaminic agents*, 5.

Holgate S. T. (1999), *The epidemic of allergy and asthma*. Nature. 402 (suppl 6760) : B2–B4.

Job P. (1928), *Formation and stability of inorganic complexes in solution*, Ann. Chim. Appl., 9: 113-203.

Kar A. (2007), *Medicinal chemistry*, New age international publishers, 485-517p.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Kettle S. (1999), *Physico-chimie inorganique, une approche basée sur la chimie de coordination*. Paris: De Boeck Université.

Khan M. Z. I., Rausl D., Zanoski R., Zidar S., Mikulcic J. H., Krizmanic L., Eskinja M., Mildner B., Knezevic Z. (2004), *Classification of loratadine based on the biopharmaceutics drug classification concept and possible in vitro–in vivo correlation*, Biol. Pharm. Bull., **27:** 1630-1635.

Li J., Hu Y., Qin F. H., Lin Y. (2008), *Preparation and quality evaluation of loratadine self-emulsifying drug delivery system*. Cent. South Pharm., **6:** 414-16.

Lipinski C.A., Lombardo F., Dominy B.W., Feeny P.J. (1997), *Experimental and computational approaches to estimate solubility and permeability in drug discovery and development settings*, Adv. Drug Delivery Rev. **23:** 3-25.

Mansury M. A., Jatav R. K., Jatav R. K. (2015), *Determination and identification of loratadine by various analytical methods*. IAJPR, **5(9):** 2899-2909.

Molina C. (1995), *L'allergie à l'aube du troisième millénaire*. Montrouge : John Libbey Eurotext ; 204. (Médecine-Sciences Sélection).

Nacsa A., Berkesi O., Szabo-Revesz P., Aigner Z. (2009), *Achievement of pH independence of poorly-soluble, ionizable loratadine by inclusion complex formation with dimethyl-β-cyclodextrin*, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., **64:** 249-254.

Patil P., Paradkar A. (2006), *Porous polystyrene beads as carriers for selfemulsifying system containing loratadine*. AAPS Pharm. Sci. Tech., **7:** E1-7.

Pooja S., Meenakshi B., Shruti S. (2011), *Physicochemical characterization and dissolution enhancement of loratadine-hydroxypropyl-β-cyclodextrin binary systems*, J. Pharm. Sci. & Res., **3(4):** 1170-1175.

Popovic G., Cakar M., Agbaba D. (2009), *Acid–base equilibria and solubility of loratadine and desloratadine in water and micellar media*. J. Pharm. Biomed. Anal., **49:** 42-47.

Reddy K.V.S.R.K., Babu J.M., Kumar Y.R., Reddy S.V.V., Kumar M.K., Eswaraiah S., Reddy K.R.S., Reddy M.S., Bhaskar B.V., Kdubey P., Vyas K. (2003), *Impurity profile study of loratadine*. JPBA, **32:** 29-39.

Robinson J. R. (1996), *Introduction: Semi-solid formulations for oral drug delivery*, Bull. Tech. Gattefosse, **89:** 11-13.

Singel H. (Ed.) Dekker (1982), *Metal Ions in Biological Systems*Vol-14.

Szabados-Nacsa A., Sipos P., Mandity T., Mandity I., Blazso G., Balogh A., Szabo-Revesz P., Aigner Z. (2011), *Physico-chemical characterization and in vitro/in vivo evaluation of loratadine: dimethyl-β-cyclodextrin inclusion complexes*, J. Pharm. Biomed. Anal., **55:** 294-300.

Tapan G., Parimal J., Biswanath S. (2007), *Rapidly disintegrating fast release tablets of diazepam using solid dispersion: development and evaluation*, J. Sci. Ind. Res., **67:** 436-439.

Trevor A. J., Bertram G. Katzung, Masters S. B. (2010), *Katzung & Trevor's Pharmacology: examination and broad review*, New York, McGrawHill Medical, 9th ed, ISBN: 9780071082013.

Vardanyan R.S., Hruby V.J. (2006), *Synthesis of Essential Drugs*, Elsevier, 219-229.

Walsh G. M. (2002), *Second-generation antihistamines in asthma therapy: Is there a protective effect?* Am. J. Respir. Med., **1:** 27–34.

Wang R., Fu Y., Lai L. (1997), *A New Atom-Additive Method for Calculating Partition Coefficients*, J. Chem. Inf. Comput. Sci., **37:** 615-621.

Wilson Griswold's (1999), *Textbook of organic medicinal and pharmaceutical* chemistry, 11th Edition, Philadelphia: Lippincott Company.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Self-assembly construction of new supramolecular material, nonlinear, thermodynamic and thermal properties: experimental and theoritical approaches

Louiza Ouksel
PhD, Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM), Département de génie des procédés, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas, Sétif-1,19000. Algérie, l.ouksel@univ-setif.dz

Riadh Bourzami
PhD, Research unit of emergent materials, university Ferhat Abbas, Sétif-1, Algeria, riadh_bourzami@hotmail.com

Rima Kiche
Doctorante, Laboratoire d'Electrochimie et Matériaux (LEM). Département de physique, Faculté des sciences, université Ferhat Abbas, Sétif-1, Algérie, kiche.rima@univ-setif.dz

Abstract:
The present work performes an example of elaboration of a molecular phosphorus material, named Diethyl [hydroxy (4-methoxyphenyl) methyl] phosphonate (DH4MPMP). The structure was resolved using SXRD, then compared to the optimized geometry, the FTIR, NMR, UV-Vis. spectroscopies results were discussed experimentally and theoretically. The UV-Vis. spectrum exhibits a strong absorption in middle UV domain and an optical transmission in the visible one, the experimental thermal decomposition behavior was discussed through TGA analysis. Moreover, to be close from the experimental results, all DFT methods based on B3LYP/6-31G (d,p) calculated the frontier molecular orbitals and their energies were calculated. The calculations were again extended to the molecular electrostatic potential mapping; it shows negative potential areas localized around oxygen atoms as well as the positive localized around the hydrogen atoms. And also, the DFT calculates the second-order nonlinear optical properties based on the first static hyperpolarizability (β), the results show that the material might have nonlinear optical properties. At the end, the thermodynamic functions (entropy, enthalpy and heat capacity) were calculated from spectroscopic data as function of temperature adopting statistical method in the temperature range 100–1000K.

Keywords: *Bottom-up, self-assembly, spectral characterizations, nonlinear optic, thermochemistry, TGA, DFT.*

Introduction:

A decades after their discovery the phosphonate materials present various applications and are wieldy used in technologies by dint of their low cost and found potential application in the pharmaceutical industry and in optic.

The large literature related to the chemistry of phosphonates demonstrates an interesting field with many research and development opportunities. (Wu, 2010; Tajbakhsh, 2007; Goldeman, 2006; Mehri, 2018).

Organophosphonates are a type of functionally organophosphorus material with a particularly stable C–P bonds that has a wide range of uses in materials science and biological

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

chemistry. Recently the synthesis of the organophosphorus compounds has attracted considerable attention (Li, 2005; Bhagat, 2007; Das, 2009; Delarue-Cochin, 2007; Yurkova, 2012; Nakanishi, 2008; Ouksel, 2017) thanks to the absence of this materials in the nature.

The α-Hydroxyphosphonate acid ester compounds are one of the several pentavalent phosphorus compounds of considerable synthetic interest due to their utility as reagents in the Wittig Olefination reaction (Maryanoff, 1989). They have over attracted by several researchers for their nonlinear optical activity, the basic structure of organic nonlinear optical (NLO) materials is based on the π bond structure resulting in an increased optical nonlinearity (Rai, Varma, Cryst, 2005). The NLO properties value of molecules is dependent on the first-order hyperpolarizability, which have been an important field of substantial research (Dolence, 2005; Guidara, Ben Ahmed, Abid, Feki, 2014) This kind of compounds have a strong thermal stability, they known to exhibit flame-retardant effect and have aroused a great deal of attention and have become an important area of research to build supramolecular structures of molecules, which is achieved thoughts hydrogen bonds or other weak non-covalent interaction (Chenefa AitYoucef, 2019). Furthermore, the nature of feeble intermolecular interaction and its effects in the crystal filling seemed as unexpected in nature, while the studies of its existence became a major requirement in the field of crystal engineering (Boukhssas, 2018). Various strategies for manufacturing phosphonate materials from aldehydes and both dialkyl and trialkyl phosphites have recently been established using Pudovik or Abramov reactions (Sonar, 2009; , 2010; Wiemer, 1997; Abell, 2008; Liu, 2014). Also, quinine (Tetrahedron Lett. , 1985), n-BuLi (J. Org. Chem. , 2003), HCl (Goldman, et al., 2006), $LiClO_4$ (Azizi, et al., 2003), Ti $(OiPr)_4$ (Yokomatsu, et al, 1997), catalysts were widely known as facilitators of such reactions.

Problematic:

In continuation of our works on the α-Hydroxyphosphonate family, the elaboration of the material has been published (H. Fang). In the present work, we confirm the elaboration by a new method, and then, the experimental structural and spectroscopic characterizations were compared to the theoretical results. To be close from the experimental results, all DFT calculations based on B3LYP and 6-31G basis set were detailed on monomer and dimer models, we are also interested to the calculations of the nonlinear optical properties of DH4MPMP based on the calculation of on the first static hyperpolarizability (β), the UV-Vis. spectrum and the molecular electrostatic potential maps (MEP) that is used to elucidate details about the charges transfer in the molecule. At the end, the thermal behavior is studied by TGA, likewise, the thermodynamic properties of the optimized structures were obtained theoretically from the harmonic vibrations, which are taken from this reference (Xiao-Hong, Tong-Wei, Wei-Wei, Yong-Liang, Xian-Zhou, 2014).

Materials and methods:

1. *Self-assembly elaboration*

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Diethyl [hydroxy (4-methoxyphenyl) methyl] phosphonate (DH4MPMP) was synthesized by chemical reaction of 4-Methoxybenzaldehyde (10 mmol, purity 99%, Sigma Aldrich), triethyl phosphite (10 mmol, purity 99%, Sigma Aldrich) and $CoCl_2.6H_2O$ (5 mmol, purity 98%, Sigma Aldrich) as catalyst, the reaction was established under a reflux of nitrogen at room temperature. Blue color appears after 1h, in addition, the Thin Layer Chromatography (TLC) accompanied the reaction, using a silica gel layer (ethyl acetate/n-hexane 1:4) (Ouksel, 2017) (Bourzami, 2019). To purify the product, 10 ml of chloroform were added and then the solution was filtered in order to separate the catalyst, and then we extracted the solvent under vacuum. To remove all rest of the catalyst we added 50 mL of water, followed by an extraction with two 50 mL portions of dichloromethane. The pooled organic phases were dried over $MgSO_4$. The obtained materials with a yield of 94%, has a white crystal form. The reaction scheme is illustrated in the Fig1.

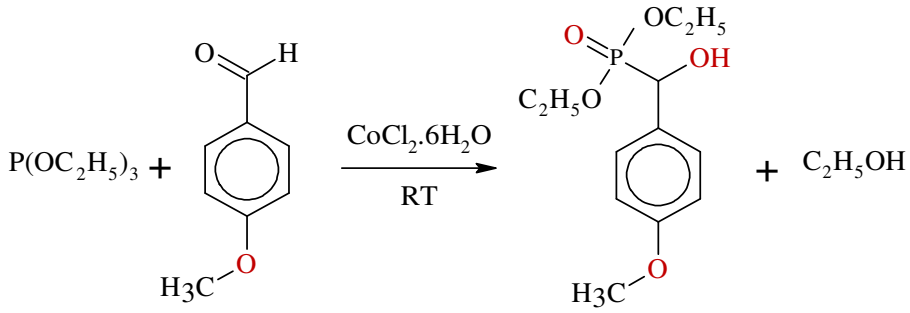


Fig1. Reaction scheme

2. *Crystallographic analysis*

Single crystal X Ray Diffraction (SXRD) analysis was performed at room temperature, using Bruker X caliber diffractometer, equipped with Mo anticathode and a graphite monochromator (λKα1 = 0.7107 Å). The refinement was performed by the full-matrix least square method using the Crystals program (Betteridge, 2003). Anisotropic thermal factors were determined for all non-hydrogen atoms. Unit cell was refined using all observed reflections and data reduction, it was performed using the CrysAlis Red program. The structures were designed using the Mercury software.

3. *Spectroscopic analysis*

After solubilizing DH4MPMP in ethyl acetate, UV-Vis. spectrum was measured at ambient temperature with the transmission mode, in the range 200-800 nm, utilizing a JASCO V680 spectrometer. Infrared spectra (IR) were recorded using a FTIR 4200 JASCO spectrometer, in the range 600-4000 cm^{-1}, at room temperature. Nuclear Magnetic Resonance (NMR) spectra were recorded, in $DMSO_{d6}$, using a Bruker AV III 300 MHz spectrometer.

4. *Thermal analysis ATG-ATD*

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

The thermogravimetric and differential thermal analysis were carried out utilizing a Perkin Elmer TGA 4000 setup, the results were collected in the range of heating 5-600°C, with a speed of 5°C/min, under a nitrogen atmosphere.

5. Density functional theory (DFT)

The full geometry optimization was performed with the Gaussian 09W program, based on density functional theory (DFT) (Kohn, 1965), using Beck's three parameter hybrid exchange functional (Becke, 1993) and Lee-Yang-Parr correlation functional method (B3LYP) with 6-31G (d, p) basis sets (Miehlich, 1989; Lee, 1998).

Results and discussions:

1. Crystallographic analysis

Data collected by SXRD indicate that DH4MPMP crystallizes in a monoclinic system with the $P2_1/n$ space group, with a filling rate of four molecules per unit cell (Z = 4 . (Fang, 2010). The cell parameters are a = 10.606Å, b = 7.834Å, c = 18.292Å and β = 105.226 °, moreover, the unit cell is characterized by an inversion center at point (0, 0, 0), a 2-fold screw axis along the b-axis at (¼, y, ¼) with the screw component (0, ½, 0) and finally, a glide plane perpendicular to the b-axis with the glide component (½, 0, ½). The detailed atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters were deposited in the CCDC database with the reference number 1967295. The crystallographic data, structural parameters, and structural refinement details are summarized in the Table 1.

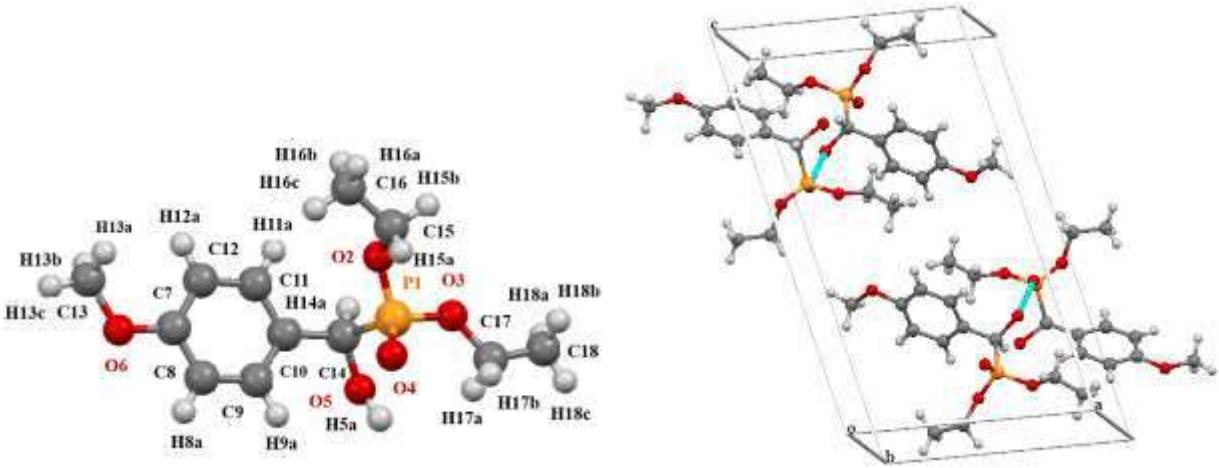
Empirical formula	$C_{12}H_9O_5P$
Crystal system	Monoclinic
Molecular weight (g/mol)	274.24
Space group	$P2_1/n$
a (Å)	10.6060 (16)
b (Å)	7.8342 (9)
c (Å)	18.292 (3)
β (°)	105.226 (17)
V (Å^3)	1407.5 (4)
Z	4
Crystal size (mm^3)	4.12 x1.09 x1.13
Crystal color/habit	White/Parallelepiped
D_{calc} (mg/m^3)	1.237
$\lambda_{MoK\alpha1}$ (Å)	0.71073
Temperature (K)	293
μ (mm^{-1})	0.205
F(000)	584
θ Range (°)	2.05→26.5
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (eÅ^{-3})	0.22, -0.24
hkl ranges	
h	-12→13
k	-9→9
l	-18→22

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Measured reflections	2493
Independent reflections	1113
R_{int}	0.030
$(\sin\theta/\lambda)_{max}$ ($Å^{-1}$)	0.753
Goodness-of-fit on F^2	0.8961
$R[F^2>2\sigma(F^2)]$	0.050
$wR(F^2)$	0.087
No. of reflections	858
No. of parameters	163

Table 1. Crystal data, structural parameters and structure refinement details.

The asymmetric unit of DH4MPMP is shown in Fig2 (a), it contains one formal molecule with the chemical formula $C_{12}H_{19}O_5P$, the formation of α-Hydroxyphosphonate acid ester is confirmed by the presence of C(14)-P(1) and the C(14)-OH bonds (Bourzami,Ouksel, Chafai, 2019). In addition, the phosphorus atom exhibits a little distorted tetrahedral geometry, with the angle measures around the P in the range 100.8-114.9 Å (43). Furthermore, the benzene ring is skewed from the ideal hexagonal form, the aromatic bond distances are not equivalent and are in the range of 1.38 to 1.49 Å, the measures of the internal angles are [121.78(7)°, 116.69(6)°, 122.67(5)°, 119.01(7)°, 119.28(5)°, 120.48(4)°], this discrepancy is due to the steric effect of the lone pair electron, and is in good fellowship with the Valence-Shell Electron Pair Repulsion theory (VSEPR) (Tanley, 2002; AitYoucef, 2019; Bourzami, 2018). The characteristic bond lengths and angle measures, obtained experimentally by X-ray analysis and theoretically using DFT calculations are summarized in Table2.



(a) (b)

Fig2. (a) Asymmetric unit (b) unit cell provided by hydrogen bonds

Bond	Exp.	B3LYP/6-31G	Bond	Exp.	B3LYP/6-31G
C(7)-O(6)	1.381	1.365	C(14)-O(5)	1.446	1.427
C(13)-O(6)	1.421	1.419	C(14)-P(1)	1.808	1.855
C(7)-C(12)	1.382	1.399	O(4)-P(1)	1.470	1.486
C(10)-C(14)	1.494	1.512	O(2)-P(1)	1.559	1.621

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

C(17)-C(18)	1.429	1.516	C(17)-O(3)	1.416	1.448
Angles	Exp.	B3LYP/6-31G	Angles	Exp.	B3LYP/6-31G
O(6)-C(7)-C(12)	124.9	124.7	C(14)-P(1)-O(4)	114.9	115.6
C(13)-O(6)-C(7)	117.4	118.3	C(14)-P(1)-O(3)	100.8	099.1
C(14)-P(1)-O(2)	107.2	106.4	O(3)-C(17)-C(18)	111.8	107.9
P(1)-O(3)-C(17)	123.2	119.2	C(7)-C(8)-C(9)	120.5	120.2
C(10)-C(14)-O(5)	113.6	112.9	O(2)-P(1)-O(3)	103.5	102.8

Table 2. Selected calculated and experimental geometrical parameters (Å, °).

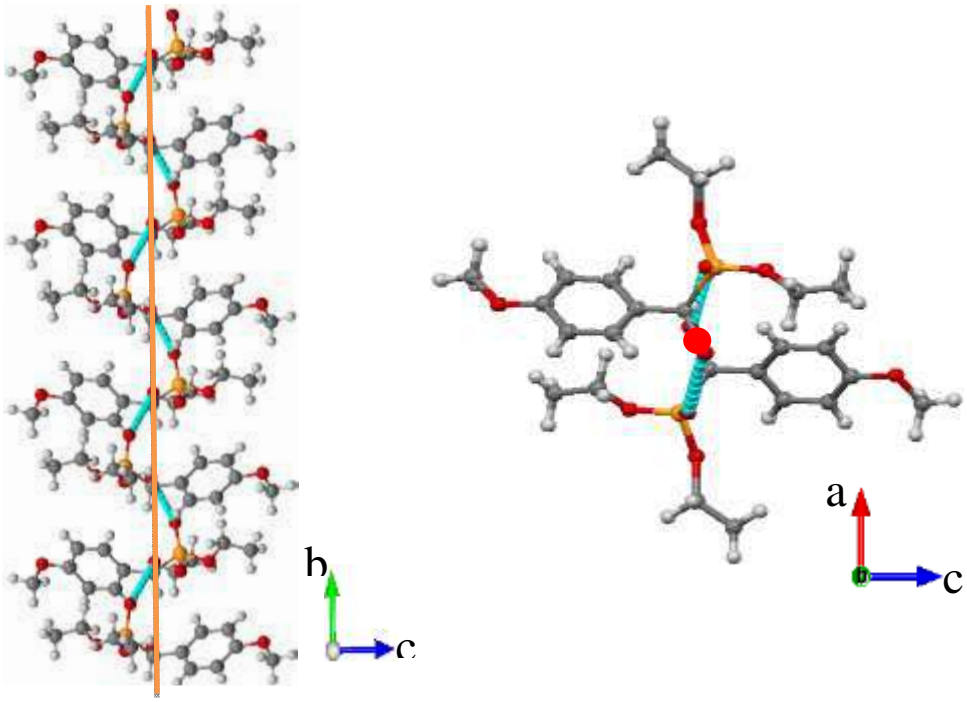


Fig3. Helical chiral chain.

The molecule in the crystalline structure forms one intermolecular hydrogen bond of the type O—H···O between the oxygen O(5) bonded with hydrogen H(5a) as donor and the oxygen O(4) as acceptor developing thereby, supra-molecular helical chiral chains along the y-direction (Fig3) (Benabid, 2019),the Table3 illustrates the corresponding acceptor-donor distances.

D—H···*A*	*D*—H	H···*A*	*D*···*A*	*D*—H···*A*
O(5) —H(5a)···O(4)^{i}	0.98	1.855	2.830	173.05

Symmetry code: (i) 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z.

Table 3. Hydrogen-bond geometry (Å, °).

Otherwise, the unit cell of the title compound is formed by two dimers (Fig2(b)), to be close from the crystalline structure, in the following of this paper, all DFT calculations based on B3LYP and 6-31G (d, p) basis set were performed on monomer and dimer models.

2. *Experimental and theoretical FT-IR spectroscopy*

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

The Fig.4 shows the experimental and the calculated IR spectra, the experimental IR spectrum shows a broad average band located at 3251 cm^{-1} characteristic of the hydroxyl group, the low intense bands observed in the range 3015-2850 cm^{-1} region is attributed to the aromatic and aliphatic ν (CH) elongation vibrations. The band located at 1675 cm^{-1} corresponds to the deformation of δ (OH) and the other two bands appeared at 1602 and 1507 cm^{-1} are assigned to ν (C=C) aromatic and ν (C-C) respectively. The vibrational bands ν (P=O), ν (P-O-Et) and ν (C-P) are located at 1242 cm^{-1}, 1056 cm^{-1} and 793 cm^{-1} respectively characteristic of the phosphonate group. The experimental and calculated absorbed frequencies characteristic of the functional groups present in the DH4MPMP and their assignments are summarized in Table 4. Theoretically calculated IR frequencies are in good agreement with those obtained experimentally as showed in Fig4.

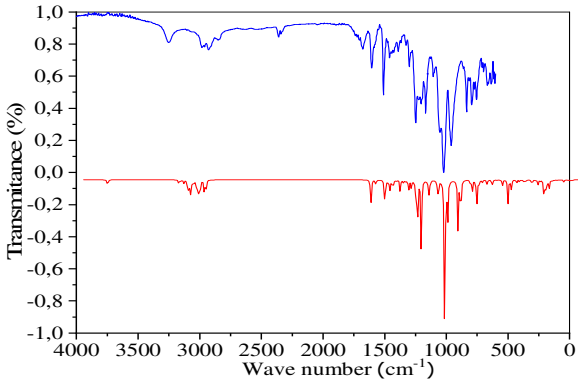


Fig4. FTIR Spectra, red line: calculated, blue line: experimental.

	B3LYP/6-31G		Assignements
	Unscaled	Scaled	
3251	3173	3046	ν (C–H) aromatic
2843	2970	2851	δ (OH)
1634	1670	1603	δ (C=C) aromatic
1490	1498	1438	ν (C–C) aromatic
1507	1536	1474	δ (C–H)
1303	1288	1236	$\nu C_{aromatic}$-O-C
1242	1278	1226	P=O
1166	1200	1151	ν (C–OH)
1056	1089	1045	ν (P–O–Et) symmetric
961	1034	993	ν (C-C) aliphatic
837	863	828	ν (P–O)
793	834	800	ν (P–C)
753	792	760	ν (P=O)

ν *: Elongation vibration, δ : Deformation vibration*

Table 4. Selected IR frequencies and their assignments.

3. *Experimental and theoretical NMR spectroscopy*

The ^{1}H NMR ($DMSO_{d6}$), ^{13}C-NMR and ^{31}P-NMR spectra are shown in Fig5. The ^{1}H-NMR spectrum shows a singlet (1H, s) signal at 5.21 ppm which corresponds to C-OH proton. The doublet (1H, d, *J* = 10.8 Hz) at 4.83 ppm corresponds to P-C-H proton, the triplet

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

(6H, m, J = 7.0 Hz) appearing towards 1.15 ppm, is characteristic of the 6H of the two CH_3 groups of P (O) CH_2CH_3 and the singlet (3H, s) at 3.75 ppm represents the 3 protons of the CH_3 group of (O-CH_3). In addition, the quadruplet (4H, m) around 3.94 corresponds to the four protons of the two CH_2 groups of P (O) CH_2CH_3. The doublet (1H, d, J = 9.9 Hz) at 4,85 ppm and the singlet (1H, s, J = 8.6 Hz) at 6,07 ppm are attributed to the protons of the P-CH and OH groups respectively Finally, the singlet at 2.5 ppm is due to the $DMSO_{d6}$ solvent. The doublet (2H, d, J = 4.4 Hz) at 6.89 ppm and at 7.08 ppm corresponds to ArH.

The ^{13}C-NMR spectrum shows a resonance peak at 16.75 (d, $^3J_{P-C}$= 5.8 Hz), 55. 51, 62.23 (d, $^2J_{P-C}$= 7.5 Hz) and 68.47 ppm are assigned respectively to the carbons of P(O) CH_2CH_3, P(O)CH_2CH_3, O-CH_3 and P-CH. The peaks corresponding to the aromatic carbons are observed between 113 and 160 ppm. Finally, the peak observed around 40 ppm is due to the carbon of the solvent $DMSO_{d6}$.

The ^{31}P-NMR ($DMSO_{d6}$) spectrum molecule exhibits a single peak at 24.9 ppm (P = O), confirming the presence of a single of phosphonate conformation. All NMR spectra prove the purity of the synthesized compound. The calculated and experimental values of NMR are summarized in table 5.

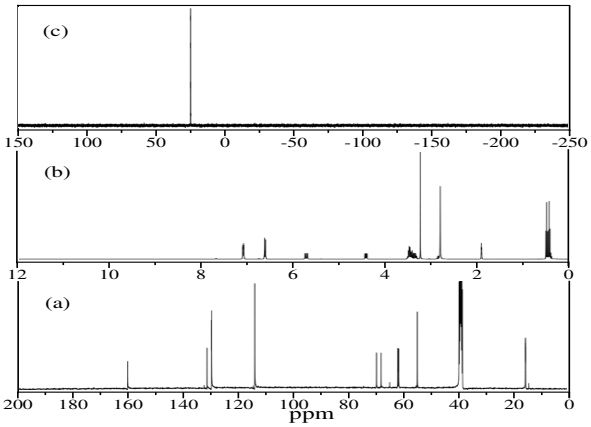


Fig5. (a) ^{13}C-NMR (b) ^{1}H-NMR and (c) ^{31}P-NMR spectra.

^{1}H NMR(ppm)			^{13}C NMR(ppm)			^{31}P NMR(ppm)		
Exp.	B3LYP /6-31G	Assig.	Exp.	B3LYP /6-31G	Assig.	Exp.	B3LYP /6-31G	Assig.
1.151	1.66	P(O)CH_2CH_3	16.75	21.5	P(O)CH_2CH_3	24.9	31.0	Singlet P
6.067	2.93	C-OH	55. 51	61.	O-CH_3	-	-	-
4.83	5.9	P-CH	62.23	75.3	P(O)CH_2CH_3	-	-	-
3.75	3.39	*OCH$_3$*	68.47	79.8	P-CH	-	-	-
7.5-7.29	7.6-8.6	CHAr	113-160	121-168	C-Ar	-	-	-
3.941	4.38	P(O)CH_2CH_3	-	-	-	-	-	-

Table 5. NMR experimental and calculated peaks positions.

4. *Experimental and theoretical UV-Visible spectra*

The experimental and calculated absorption, UV-Vis. spectra are shown in Fig6, the experimental and calculated results obtained are in good agreement. They show that there is a strong absorption and in the ultraviolet domain, centered at 274nm (ε_{274}=6783 l.mol^{-1}.cm^{-1}),

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

this absorption band is related to the energy required for π-π* electronic transition and it can also be attributed to (HOMO→LUMO) transition of benzene (Madhurambal, 2010). The experimental UV-Vis. spectra presented a band at 255 nm (ε_{274}=4770 l.mol^{-1}.cm^{-1}) which can be attributed to the n-π* electronic transition and it can also be attributed to (HOMO-1→LUMO) transition of oxygen (OCH_3). Moreover, the DH4MPMP is transparent in the visible and UV near visible domains, with a cutoff wavelength about 300 nm, this value is sufficient for laser frequency doubling and other related Opto-electronic applications in the ultra violet domain (Le Fur, 1995).

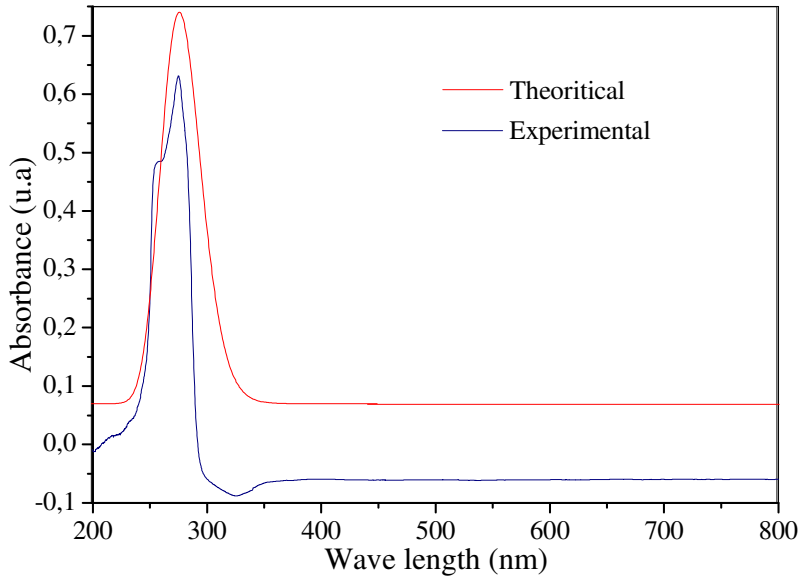


Fig6. UV-Visible spectra, the red line: calculated (B3LYP/6-31G) and the blue line: experimental.

5. Thermogravimetric analysis

The TGA/DTA curves are shown in Fig7. The DH4MPMP crystal presents a thermal stability up to 135°C. The material exhibits a gradual thermal degradation. The first stage is characterized by a mass loss about 16 %, observed around 85 °C with a DTA peak at 93 °C indicating the evaporation of surface water molecule, this stage is followed by four stages of weight loss, the first one takes place in the temperature range 150-200 °C with a DTA peak at 187 °C, which probably results from the O-C_2H_5 chemical bond break (De Souza RIOS, 2012). The second one is located in the temperature range 200-260 °C with corresponding DTA peak at 265 °C, these two stages are characterized by a weight loss of about 40% results from the P-C-C aromatic chemical bond break. The third one takes place in the 350-400 °C temperature range, with the DTA peak corresponding to 376 °C results from the O-CH_3 chemical bond break. Finally, the last one is in the 400-550 °C temperature range with a DTA peak located at 477 °C attributed to the removal of phosphorus (Balabanovich, Prokopovich, 2006). The mass loss is about 50 % at the temperature 336 °C. There is no residue and the mass loss is total. Compared to our previous work on the DHPMP, the substituent O-CH_3 in the para position increases the thermal properties of the DH4MPMP (Ouksel, 2017).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

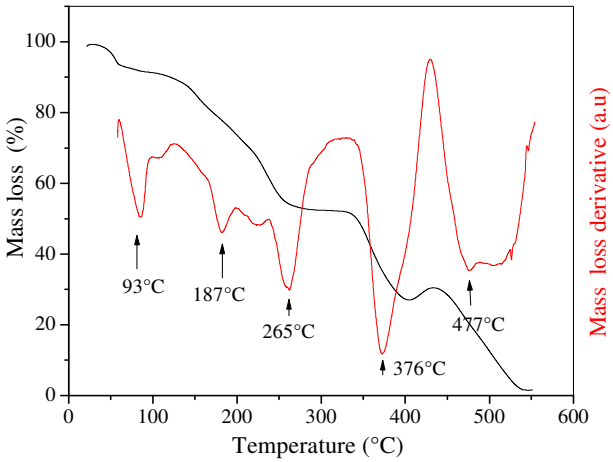


Fig7. Thermograms, red line: DTA, black line: TGA.

Quantum calculation results

1. *Molecular orbitals diagram*

The HOMO and LUMO and their related energies are the most important means to understand the chemical reactivity and stability of organics (Nokhbeh, 2019). The HOMO has the priority to donate electrons in chemical transformation, while the LUMO can accept electrons. The HOMO and LUMO orbitals are plotted using the DFT calculation (B3LYP/6-31G (d, p)), a model of a dimer was chosen (Fig8). The model of two molecules (dimer) bonded with hydrogen bond approaches the crystalline structure of DH4MPMP. A large HOMO-LUMO gap (5.546 eV) implies high kinetic stability and low chemical reactivity (Kim, 2005) (Aihara, 1999).

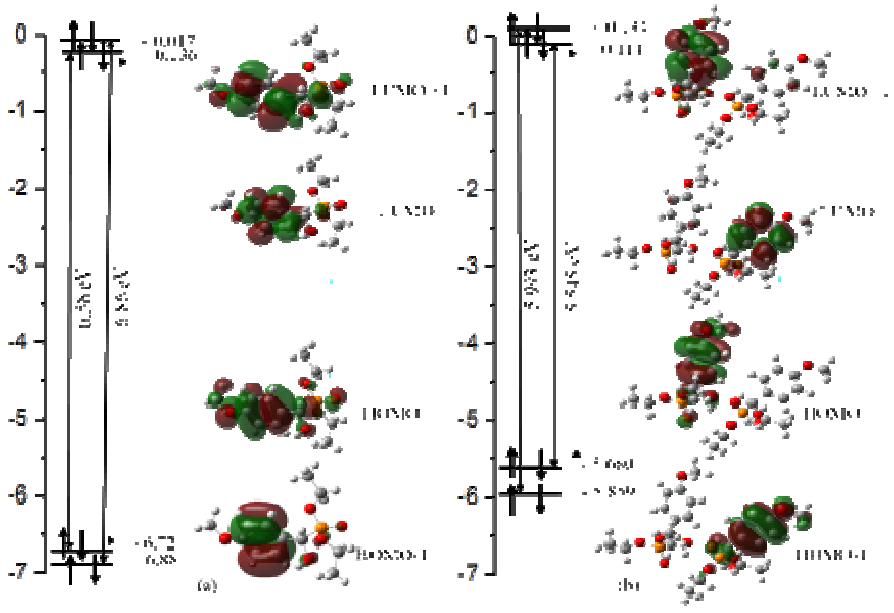


Fig8. Molecular orbital energy diagram for (a) monomer and (b) dimer.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

2. *Non-Linear Optical properties (NLO)*

In several computational studies, some quantum chemical descriptors which are the average polarizability ⟨α⟩ characterizing the ability of an electric field to distort the electronic cloud of the molecule, the polarizability anisotropy Δα and the first order hyperpolarizability β_{tot}, which describe the nonlinear response of atoms and molecules when excited by an electromagnetic wave. Those last are related to a wide range of phenomena from nonlinear optics to intermolecular forces and have been used to explain the NLO properties (Gokula Krishnan, Sivakumar, Thanikachalam, Saleem, Arockia doss, 2015). In the present work, the average polarizability ⟨α⟩, the anisotropy of polarizability Δα and the mean value of the first hyperpolarizability βtot are determined using the formulas:

$$\langle\alpha\rangle = 1/3\ (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

$$\Delta\alpha = 1/2\ [(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})^2+(\alpha_{xx}-\alpha_{zz})^2+(\alpha_{yy}-\alpha_{zz})^2]^{(1/2)}$$

$$\beta_{tot} = [(\beta_{xxx}+\beta_{xyy}+\beta_{xzz})^2+ (\beta_{yyy}+\beta_{yxx}+\beta_{yzz})^2+ (\beta_{zzz}+\beta_{zxx}+\beta_{zyy})^2]^{(1/2)}$$

Table 6 lists the calculated values of these parameters for the monomer and the dimer. According to the present calculations, the average polarizability of dimer is found to be higher (13.08 a.u.) than the monomer (8.83 a.u.) evaluated at the same level of theory and the same basis set 6-31G (d, p).

Average polarisability		
	Monomer	Dimer
α_{xx}	-100.61	-213.29
α_{yy}	-112.60	-234.02
α_{zz}	-113.56	-225.11
$\Delta\alpha$	8.83	13.08
Anisotropy of polarizability		
$\langle\alpha\rangle$	-108.92	-224.14
First hyperpolarizability		
β_{xxx}	-80.70	38.14
β_{xxy}	-27.36	-24.52
β_{xyy}	-11.95	-60.55
β_{yyy}	20.50	86.85
β_{yyz}	-3.96	-0.28
β_{yzz}	-0.066	8.74
β_{xyz}	4.88	-23.53
β_{xxz}	0.93	-45.07
β_{xzz}	11.06	-26.92
β_{zzz}	2.51	2.05
β_{tot}	81.9	96.74

Table 6. Average polarizability <α>, anisotropy of polarizability $\Delta\alpha$ and first order hyperpolarizabilityβ_{tot} of monomer and dimer.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

3. NBO charges

The NBO charges analysis was used to determine the distribution of charges over the monomer and the dimer molecular structures (Fig9). The distributions of NBO charges for the monomer and dimer are almost comparable in general (Benabid, Ouari, Bendia, Bourzami, Ait Ali, 2019). All the hydrogen atoms have a net positive charge and the maximum positive charge (1.13e-1.16e) is focuses predominantly on phosphorus. Although, certain carbon atoms have a positive charge, while the other carbon atoms have negative charge. The oxygen atoms have a maximum negative charge value between -0.56e and -0.59e (Bellal, Keraghel, Benghanem, Toukel, Sıgırcık, Bourzami, Ourari, 2018)

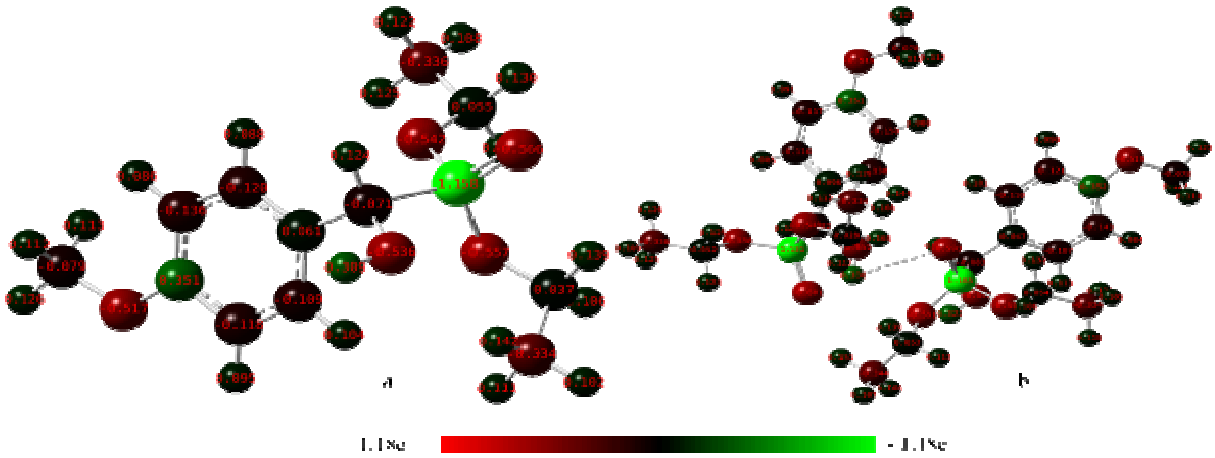


Fig9. NBO charges of (a) monomer and (b) dimer.

4. *Molecular Electrostatic Potential (MEP)*

The total electron charge density mapped by the electrostatic potential of monomer and dimer is shown in the Fig10. The electrostatic potential increases, according to the color order of the electromagnetic spectrum from the red (- $6.11.10^{-2}$ V) to the blue (+ $6.36.10^{-2}$ V). This computational result shows that the geometric nucleophilic regions are located around the oxygen atom of P=O bond, while the electrophilic regions are located mainly around the hydrogen atoms of O-H bonds. Furthermore, the negative HOMO and LUMO energies indicate that this molecule has the general properties of reducer. In comparison with the Q^{max}(1.226) value of the monomer, the latter can be a reducing agent.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

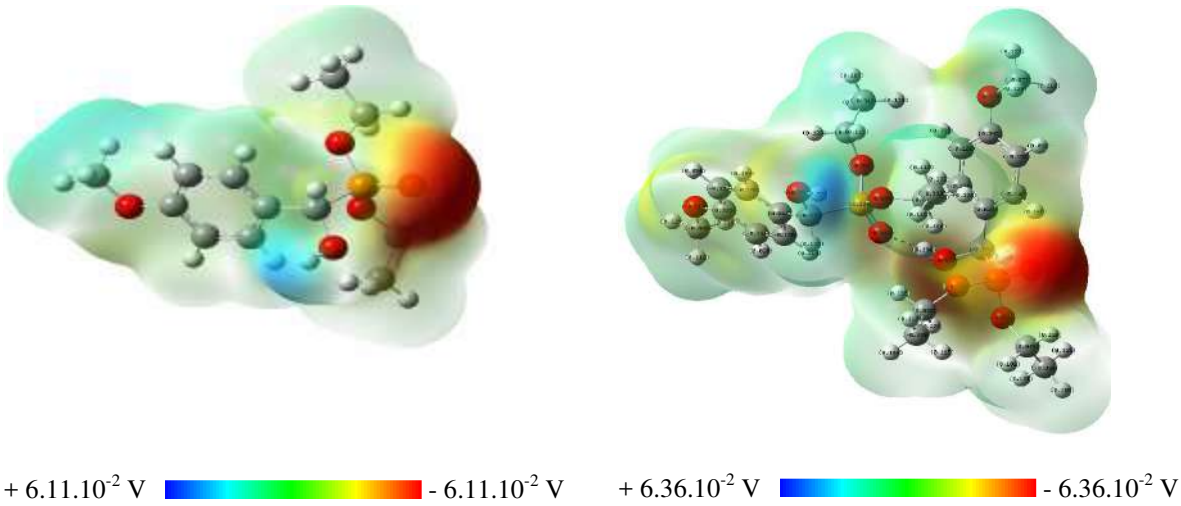


Fig10. Total electron charge density mapped with electrostatic potential of (a) monomer and (b) dimer.

5. Thermodynamic proprieties

The thermodynamic parameters are collected in the Table 7. The minimum global energy obtained for the optimized structures of the monomer and the dimer are respectively -32.28 and -64.53KeV. The thermodynamic data provide useful information for the studied models, when these may be used as a reactant in new reactions. These standard thermodynamic functions can be used as reference thermodynamic values to calculate the variation of entropie (ΔS_T), variation of enthalpie (ΔH_T) and variation of Gibbs free energies (ΔG_T) of the reactions. On the basis of vibrational analysis at B3LYP/6-31G (d, p) level, the calculated entropy, heat capacity and enthalpy as function of temperatures for the monomer and the dimer are shown in the Table 8. It can be observed that these thermodynamic functions are increasing with temperature ranging from 100 to 1000K (Fig11), due to the fact that the molecular vibrational intensities increase with temperature.The heat capacities, entropies, enthalpy were fitted by quadratic formulas:

- For monomer :

$S^{\circ}_m = 288.58 + 1.27T - 3.32.10^{-4}\ T^2$ (R^2 =0.9998)

$C^{\circ}_{pm} = 45.32 + 1.047T - 4.14.10^{-4}T^2$ (R^2 =0.9997)

$\Delta H^{\circ} = -13.03 + 0.15T + 2.96.10^{-4}T^2$ (R^2=0.9996)

- For dimer :

$S^{\circ}_m = 388.05 + 2.61T - 6.70.10^{-4}\ T^2$ (R^2 =0.9998)

$C^{\circ}_{pm} = 98.45 + 2.11T - 8.38.10^{-4}T^2$ (R^2 =0.9997)

$\Delta H^{\circ} = -27.33 + 0.31T + 0.99.10^{-4}T^2$ (R^2=0.9996)

For further analysis on the monomer and the dimer, all thermo-molecular data provide essential and helpful information. They can be applied to quantify the other thermodynamic

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

characteristics and to estimate the direction of chemical reactions within the second principle on thermodynamics in the thermo-chemical areas.

Thermodynamic	Monomer	Dimer
SCF energy (KeV)	-32.28	-64.53
Total thermal energy (Kcal/mol)		
Total	410.273	410.273
Electronic	0.000	0.000
Translational	0.889	0.889
Rotational	0.889	0.889
Vibrational	408.496	410.18
Heat capacity at constant volume ($cal.mol^{-1}.K^{-1}$)		
Total	151.568	152.187
Electronic	0.000	0.000
Translational	2.981	2.981
Rotational	2.981	2.981
Vibrational	145.606	146.225
Entropies ($cal.\ mol^{-1}.K^{-1}$)		
Total	271.427	266.211
Electronic	0.000	0.000
Translational	44.790	44.790
Rotational	38.067	37.960
Vibrational	188.570	183.453

Table 7. Thermodynamic parameters

T(K)	Monomer			Dimer		
	S_m°	C_{pm}°	H°	S_m°	C_{pm}°	H°
100.00	402.658	151.123	9.579	620.199	311.545	19.077
150.00	472.667	196.011	18.288	764.039	401.762	36.966
200.00	534.639	236.483	29.107	890.913	483.662	59.116
250.00	591.725	276.818	41.936	1007.569	565.188	85.330
298.15	643.862	316.431	56.217	1113.935	645.064	114.464
300.00	645.824	317.958	56.804	1117.935	648.140	115.660
350.00	697.923	358.886	73.728	1224.059	730.535	150.135
400.00	748.438	398.238	92.666	1326.824	809.685	188.659
450.00	797.497	435.050	113.510	1426.520	883.689	231.017
500.00	845.113	468.889	136.121	1523.199	951.693	276.928
550.00	891.272	499.712	160.348	1616.857	1013.620	326.085
600.00	935.972	527.699	186.045	1707.503	1069.837	378.194
650.00	979.230	553.122	213.075	1795.185	1120.896	432.983
700.00	1021.081	576.271	241.319	1879.980	1167.381	490.208
750.00	1061.572	597.415	270.669	1961.990	1209.835	549.654
800.00	1100.755	616.791	301.031	2041.331	1248.731	611.132
850.00	1138.690	634.596	332.322	2118.122	1284.472	674.475
900.00	1175.433	651.000	364.467	2192.485	1317.395	739.532
950.00	1211.042	666.144	397.401	2264.538	1347.786	806.172
1000.00	1245.571	680.149	431.063	2334.394	1375.887	874.273

S_m° *: (J/mol.K),* C_{pm}° *: (J/mol.K),*H° *:(kJ/mol).*

Table8. Calculated Entropy heat capacity and enthalpy as function of temperatures for the monomer and the dimer.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

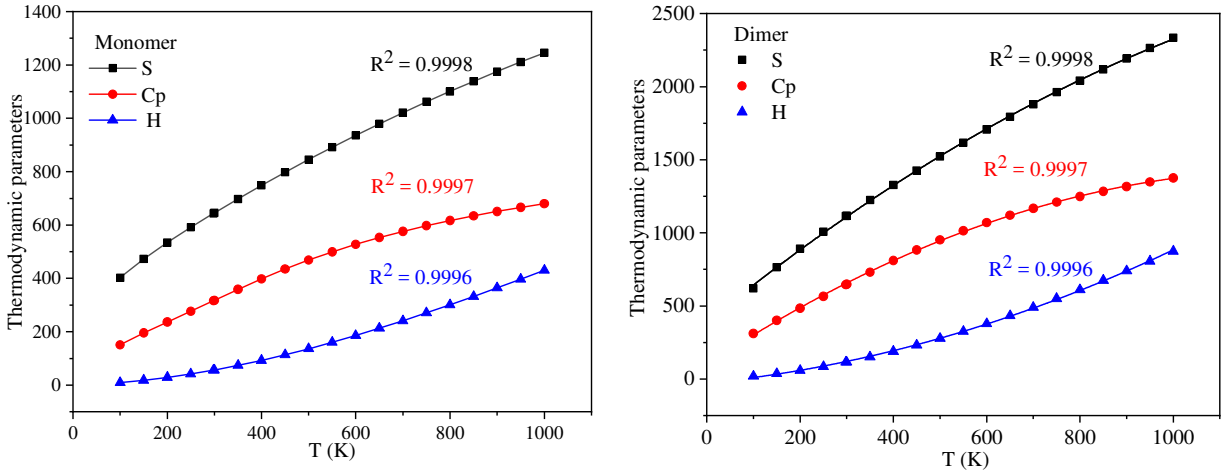


Fig11. Variation of thermodynamic functions as function of temperature for monomer and dimer.

Conclusion:

New approach was adopted to elaborate molecular material α-Hydroxyphosphonate acid ester, which was then characterized by SXRD and several spectroscopic methods. DFT approaches using B3LYPand 6-31G (d, p) basis sets were used to optimize its structure. The monomer and dimer's optimal shape, geometrical parameters, vibrational frequencies, frontier molecular orbitals, and MEP surfaces were predicted and found to accord well with experimentally observed results. The UV-Vis. spectrum reveals significant absorption in the middle ultraviolet range and optical transmittance in the visible range. The thermal stability is anticipated to be up to 135 °C, however it is noted that the substituent O-CH_3 in the para position of the DH4MPMP improves thermal resistance; the mass loss is 50% at 336 °C. The material may have nonlinear optical properties, according to DFT. The heat capacity, entropy, and enthalpy all increase as the temperature rises, owing to the increased intensities of molecular vibrations.

References:

Abell J. P., Yamamoto H. (2008). J. Am. Chem. Soc., 130, 10521-10523.

Azizi, N., Saidi, M. R. (2010). Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem., 178, 1255-1259.

Bellal Y., Keraghel S., Benghanem F., Toukel L., Sıgırcık G., Bourzami R., Ourari A.(2018), Int. J. Electrochem. Sci. 13, 7218–7245.

Benabid W., Ouari K., Bendia S., Bourzami R., Ait Ali M. (2019), J. Mol. Struct. 1203, 127–313)

Bhagat S., Chakraborti A.K.,(2007). J. Org. Chem. , 72, 1263-1270.

Boukhssas S., Aouine Y., Faraj H., Alami A., El Hallaoui A., Tijani N., Yamni K., Zouihri H., Mrani D., Lachkar M., (2018). J. Mol. Struct., 9, 2254-2262.

Bourzami R., Ouksel L., Chafai N. (2019), J. Mol. Struct. 1195, 839– 849.

Chenefa H., AitYoucef, Bourzami R. (2019). J. Mol. Struct., 1191, 218-224.

Das B. G. S. (2009). J. Org. Chem., 74, 8400-8402.

Delarue-Cochin S. , J. P. (2007). Tetra Asymm. , 18, 685-691.

Dolence E. K., G. M. (2005). Tetrah. Asym, 16, 1583-1594.

Fang H., Fang M-J., Zhao Y.-F. (2009), Acta Cryst 165 148–155.

Fang H., Chen W., Hong B., Zhao Y., Fang M. (2010), Sulfur, And Silicon 185, 2182–2193

Goldman W., Soroka M. (2006). Synthesis, 18, 3019-3024.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Guidara S., Ahmed A.B., Abid Y., Feki H., (2014), Spectrochim. Acta. A, 127, 275–285.
Jeffrey, G. A. (s.d.). An Introduction to Hydrogen Bonding (éd. 1997). Oxford: Oxford University Press.
Li X., D. Z. (2005). Org. Lett., 7, 4919-4922
Liu C., Zhang Y., Qian Q., Yuan D., Yao Y., (2014). Org. Lett., 16, 6172-6175.
Maryanoff B. E., A. R. (1989). Chem. Rev., 89, 863-927.
Mehri M., Chafaa N., Ouksel L., (2018). J. Mol. Struct., 1171, 179-189.
Nakanishi K., S. Kotani., Sugiura M., Nakajima M., (2008). Tetrahedron, 64, 6415-6419.
Ouksel L., Bourzami R., Hamdouni N., Boudjada A., (2021), J. Mol. Struct.,1229, 129792
Ouksel L., Chafaa S., Bourzami R. (2017). J. Mol. Struct., 1144, 389–395.
Pamies O., Backvall, J. E. (2003). J. Org. Chem., 68, 4815-4818.
Rai R.N., Varma K.B.R., (2005), J. Cryst. Growth., 285, 111–116.
Smaardijk, A. A., S., N., van Bolhuis, F., Wynberg. (1985). H. Tetrahedron Lett.., 26, 493–496.
Sonar S.S., A. K. (2009). KIVOC, ii, 138-148.
Tajbakhsh M., Heydari A., Khalilzadeh M.A., Lakouraj M.M., Zamenian B., Khaksar S., (2007). Syn. Lett., 2347-2350.
Wiemer D. F. (1997). Tetrah, 53, 16609–16644.
Wu Q., Zhou J., Yao Z., Xu F., Shen Q., (2010). J. Org. Chem., 75, 7498–7501.
Xiao-Hong L., L. T.-W.-W.-L.-Z. (2014), Part A: Mol. and Biomol. Spectroscopy, 137, 321-327.
Yokomatsu T., Yamagishi T., & Shibuya. (1997), S. J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1527-1533.
Yurkova A.A., E. K. (2012). Chem. Commun., 48, 8916-8918.
Zhang D., Pang H., Shen F., Fu H., Jiang Y., Zhao Y., (2005) Org. Lett. 7 , 4 919–4 922

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

.
Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Development of a biofilm for topical use based on hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) and polyvinyl alcohol (PVA) by incorporating linseed oil - study of anti-inflammatory activity

N.D.Mazouzi
laboratoire d'analyse fonctionnelle des procédées chimique , département de génie des procédés université de Saad dahlab Blida -1-, Algerie.

K. Boutemak
laboratoire d'analyse fonctionnelle des procédées chimique , département de génie des procédés université de Saad dahlab Blida -1-, Algerie.

A. Haddad
laboratoire de corrosion, centre de recherche de la technologie industrielle,Alger, Algerie.

Abstract:

This study is based on formulating polymeric film system for topical uses while comparing the effect of composition changing on film properties, thus testing anti-inflammatory activity across films by employing a Vegetable oil extracted from linseed. The films are formulated from two types of polymer hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) and polyvinyl alcohol (PVA) by incorporating a vegetable oil extracted from linseed oil. Rheological behaviour showed that HPMC films have a of a shear thinning fluid comportment, However PVA comportment varied between shear thinning fluid comportment and Newtonian one, Mechanical tests improve that the film PVA based are more elastic than HPMC ones, therefore infrared Fourier transformation spectroscopy (FT-IR) to better differentiate and identify the functional groups and the nature of the interactions.

Key words: Biopolymers, biofilms, polyalcool vinyl, hydroxypropyle methyl cellulose, anti-inflammatory activity.

1. Introduction:

Natural polymers became the best alternative to conventional materials in this field, Film forming polymeric solutions are a novel approach in this area that might present an alternative to the conventional dosage forms used on the skin, such as ointments, creams, gels or patches [1] these polymeric films can facilitate initial drug release, The polymeric film forming system is based on sol-gel as a new approach for drug delivery through the skin; therefore a polymeric film formulation system according to the different properties has been developed and characterized, by varying the nature and proportion of the polymer and plasticizer. It is clear that the choice of polymer, plasticizer, solvent (s) and other excipients must be tailored to the properties of the drug administered. HPMC, a biodegradable polymer,

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

being hydrophilic in nature, is one of the most prevalent polymers currently used in the controlled release formulations which are approved by the FDA (United States Food and Drug Administration)[2]. Hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) represents film-forming capacities at concentrations of 2-20% that is why it is generally used for the controlled release and / or for delayed release of the active substance this release of the drug is done by Burst followed by slow or prolonged release of the drug [3]. Polyvinyl alcohol (PVA) is a biodegradable synthetic polymers[4], it has an adhesive properties, resistance to solvents, biocompatibility and capacity to decrease the surface tension in solution [5]. PVA forms very flexible films at a concentration of 3-5% with high breaking relief values [3]. Plasticizers are generally low molecular weight additives which provide polymer flexibility by reducing film brittleness, [6,7]. Plasticizer increases the free volume between the polymer chains, thus increases their mobility [6]. This characteristic is desirable to adapt to the movement of the skin. Therefore, the objective of the present work was to develop a biofilm for a topical uses evaluate the anti-inflammatory activity of linseeds oil through films to improve the capacity of our film to diffuse the active substance.

2. Mechanism of film formation and drug penetration:

The film-forming system is applied directly to the skin and forms a thin, transparent film upon evaporation of the solvent [7]. As shown in Figure 01. After application of the formulation to the skin, the composition of the film forming system changes dramatically due to the loss of the volume component of the vehicle which results in the formation of residual film on the surface of the skin, that increased drug flow through the skin by increasing the thermodynamic activity of the formulation without affecting the skin barrier, thereby reducing side effects or irritation [3].

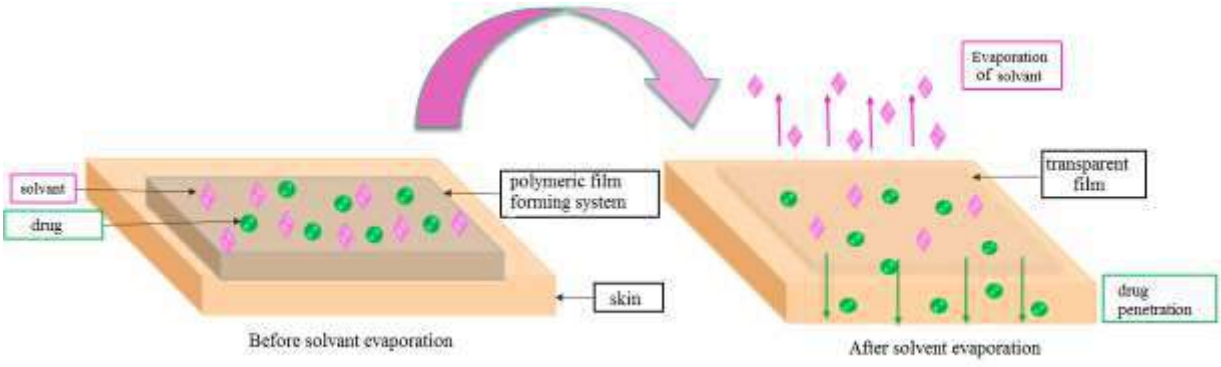


figure.1: Mechanism of film formulation [8]

3. Materials and methods:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Polyvinyl alcohol (PVA) $((C_2H_4O)_n$, (PVA-124 polymerization degree 1797; alcoholises degree, 96.0-98.0 %) were purchased from Biochem Chemopharma- France, Hydroxypropyl methylcellulose (HPMC; molar mass: 4.2×10^8 g/mol; degree of substitution: 0.7) was purchased from china, dibutyle phtalate (DBP), Glycerine ($CH_3H_8O_3$), tween 80 and ethanol 97% (C_2H_5OH), Triethanolamine (TEA) were purchased from Biochem Chemopharma-France, linseed oil obtained by extraction from linseed (India).

3.1. Preparation of the film forming systems:

The mechanism of the film forming systems is based on the preparation of polymeric solution or gel which are applied to the skin and form an almost transparent film by solvent evaporation [8], In this three formulations were prepared ; the first one was prepared by soaked Hydroxypropyl Methyl Cellulose (HPMC) in cold water and allowed to stir until the polymer was completely dissolved, then the plasticizer and ethanol were added, then left The solution with stirring, followed by neutralization with Triethanolamine (TEA) with stirring until a pH equal to (6.8 to 7) is reached. The second one was prepared using solution method in a similar way as reported by (*Jean-Marie Raquez & al.* 2013) [9] with modifications; The PVA dissolved in water was weighed and stirred by using a magnetic stirrer at 70 ° C for 1 hour to prepare PVA solution (3 wt. %), the PVA solution was gently mixed with Glycerine (20 wt.% of dry matter), and the last one is the blend (1:1 v/v) PVA/HPMC of both of polyméres. Different polymers and plasticizers used in the formulation of film-forming systems are presented in Table 1.

Table 01: different polymers and plasticizers used in the formulation of film forming systems.

Formulation Code	Polymer	W%	Plastifiant	W%
F1	HPMC	4%	Glycérol	20%
F2	HPMC	4%	DBP	30%
F3	HPMC	4%	DBP/Glycérol	30%
F4	PVA	3%	Glycérol	20%
F5	PVA	3%	DBP	20%
F6	PVA	3%	DBP/Glycérol	20%
F7	PVA/HPMC	2%/2%	DBP	20%
F8	PVA/HPMC	2%/2%	Glycérol	40%
F9	PVA/HPMC	2%/2%	DBP/Glycérol	30%

3.2. Evaluation of the film-forming system:

3.1.2. Drying time and film thickness

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Drying time is defined as the time required for the gel / solution to turn into a dry film. After the films have completely dried, their thicknesses are measured using a digital calliper. Another method was used by Kashmira Kathe &.al (2017)[8]. For evaluation of drying time, the formulation is applied to the inside of the forearm of a volunteer. After a fixed period of time a glass slide is placed on the film without pressure. If no liquid is visible on the glass slide after removal, the film is considered dry [9]. If any remains of the liquid are visible on the glass slide, the experiment is repeated with an increase in the drying time. A good FFS should have a minimum drying time to avoid a long wait for the patient [8].

3.2.2. Determination of the water vapor permeability

The water vapor permeability is defined as the quantity of water transmitted through a unit area of film in unit time. These water vapor permeation data are important in determining the permeation characteristics of the film as they have influence on the support properties that will have interaction with (hydration and temperature)[1]. Films are produced with a solvent evaporation technique on a petri dish and dried for 72 h at room temperature. Circular samples are cut from the dry film sheets. For the sample preparation glass vials with an opening are filled with distilled water, covered with the circular film samples and a silicone ring, and sealed tightly with an aluminium vial cap. The weight of the vial is determined and then placed into a desiccator creating an atmosphere of 58% relative humidity or low relative humidity (approximately 0%).They are kept at a determined temperature for 72 h and weighed after predetermined intervals. From the weight loss of the vials W (g) the water vapor permeability is calculated as the amount of water that permeates through the film in relation to the surface area A (cm2) and the time t (h)[8].

$$WVP = W\ A * t \qquad \text{(Equation. 1)}$$

3.2.3. Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR) characterizations

The ATR - FT-IR spectra of the films and their base polymers were obtained using a SHIMADZU infrared spectrometer. A background reading was taken before each series of measurements. The spectra of the samples in powder form for the raw materials PVA and HPMC and in the form of films for the samples at 25 ° C. The spectral region varied from 4000 cm-1 to 500 cm^{-1} [10].

3.2.4. Mechanical study

The tensile test consists in subjecting a standardized specimen to a uni-axial force until fracture to determine the mechanical characteristics of the material such as the elastic limit, the tensile strength and the elongation at break [11]. The tests are carried out at room temperature on standard test pieces (films) sized 30 * 50 * 0.05 mm. In addition, the mechanical properties

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

of films are affected by the method of manufacture and formulation. In general, some examples of behaviour obtained from stress strain curves are shown in figure.2. The mechanical properties of different films were evaluated using a tensile machine with a capacity of 600 kN [12].

3.2.5. Rheological behavior

All rheological analyses were realized with controlled stress rheometer (MCR 302, Anton Paar Physical, GmbH, Germany), using a parallel-plate geometry (gap of 0.5 mm and diameter of 25 mm). Experimental results were processed by Rheoplus US200 (Anton Paar, GmbH, Germany) software. the gels were analysed at 37 ˚C, in an oscillation shear mode at a frequency of 1 Hz. The two viscoelastic parameters (conservation modulus, G' and loss modulus, G'') were evaluated. Their values were deduced in the linear-viscoelastic range (LVE range) and denoted respectively G' LVE and G" LVE [13].

3.2.6. anti-inflammatory activity of linseed oil through films:

A specified amount of the active ingredient in linseed oil (1%) is incorporated with twine-80 as an active tension, the mixture was stirred gently until the mixture homogenized, and all samples were left at Equilibrate for at least 24 hours at room temperature. In order to assess the anti-inflammatory effect; the topical effect of the extracts was tested by the croton oil-induced ear model, according to the method of Manga et al (2004). Practically, a cutaneous inflammation was induced on the inner surface of the right ear of each mouse, and this by the application of 15µl of an acetone – water solution (1:1 V / V) containing 80 µg of oil. Of croton as an irritant [16].

4. Results and discussion:

4.1. Temps de séchage et épaisseur des films

The cross section of two polymers used (HPMC and PVA) all described by their manufacturer or in the literature as good film formers, were tested in the formulation experiment. With these polymers more than nine formulations have been manufactured containing essentially one of the polymers, a plasticizer and a volatile solvent. The mechanism of film formation is based on the evaporation of the solvent [8]. But not all formulations yielded a film, even those that formed one, have different properties. For sol / gel formulations which resulted in films after a period of time determined using a chronometer, a good film should have a minimum drying time in the case of films based on PVA, which marked an

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

almost ideal time with 3 to 4 min. This importance _ of minimizing the drying time_ is to avoid a long waiting time for the user [15].



figure.2: Appearance of film forming system:Non-tacky, flexible, easily peelable film after drying..

The film thickness varies by changing the compositions, of the film that is why HPMC based films are thicker than PVA based films, another factor impact the thickness of films is viscosity , thus the HPMC films forming system is based on HPMC gel, in other sides PVA film forming system is based on liquid solution .

Table 02: result of the measurement of drying time and thickness of the films formulated

Samples	Sample Drying time (min)	Thickness (mm)
F1	5 ±0.7	0.05
F3	7±0.8	0.04
F4	3±0.8	0.03
F6	4±0.6	0.04
F8	5±0.8	0.05
F9	6±0.6	0.05

4.2. Water vapor permeability (WVP)

The migration of water vapor is one of the main factors altering the sensory quality and stability of food storage, and it also may interfere mechanical properties and promote the dimensional instability of the obtained blends [17,18,19]. WVP is defined by the American Society for Testing and Materials [20] the ASTM E96-00 as the rate of transmission of water per unit of area through the film of known thickness induced by a gradient of pressure

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

between two specific surfaces of Specific temperature and relative humidity. The coefficient of permeability is not a function of just the chemical structure of the polymer, but it also depends on factors like density, crystallinity, polymer cross-linking, plasticizer, sensitivity to humidity and temperature The mean WVP values of the blends are presented in figure 3.

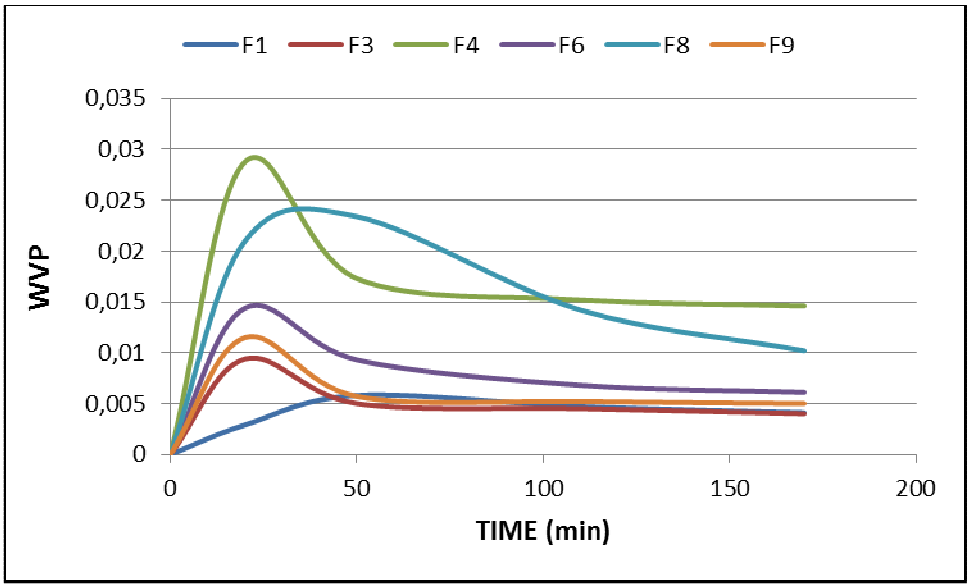


Figure 3. Water Vapor Permeability (WVP) of films.

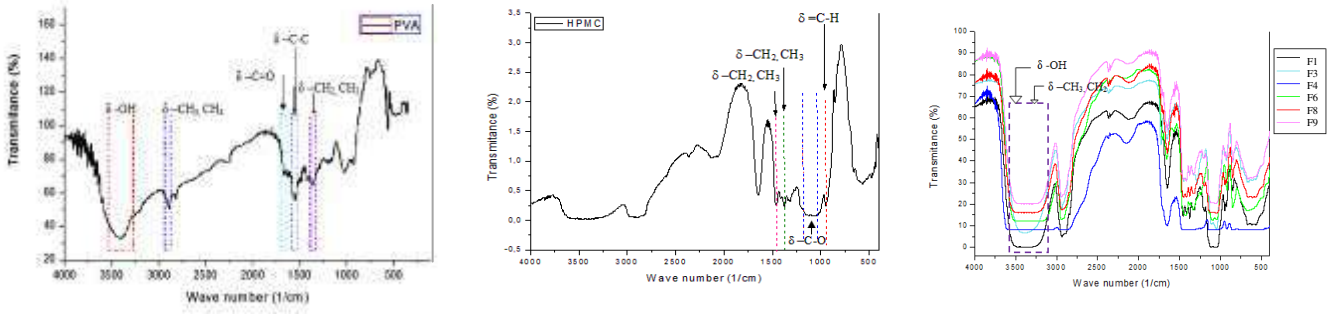
We notice that there is an increase in the permeability of the films to water vapor, this indicates good adhesion between the support (the skin) and the applied film. It is also clear that the F4 film (PVA / Glycerol) represents the maximum value of WVP compared to other films.

4.3. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) characterizations

The infrared spectrum (figure4.a) represents the different characteristic bands of the groups constituting the polyvinyl alcohol (PVA) such as the bands 3427 cm-1 precedence of the –OH groups and 1735 cm-1 indication of the ester groups [51]. The case of hydroxypropyl methyl cellulose the infrared spectrum shown in (Figure4.b); The different characteristic bands of the groups constituting the polyvinyl alcohol (PVA) such as the bands 994 cm-1 (group of monosubstituted alkanes = CH), 1053 cm-1 (indicator of alcohol -CO groups) and the band 1372 cm-1 (Group of hydrocarbons –CH3, CH2), 1452 cm-1 (group of hydrocarbons –CH2, CH2). In fact The spectrum of (figure4.c) represents the infrared spectrum of the films, the interpretation of the spectrum is made on the basis of the spectrum that of PVA and HPMC alone, the spectra of the FT-IR analysis represent a conservation Structural because there is no appearance or disappearance of new spectral bands, the characteristic bands of Polyvinyl alcohol (PVA) and Hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) are always present; The plateau

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

formed between the vibration 3040 cm-1 and 3600 cm-1 is due to the fusion of the two peaks of the alcohol (-OH) and aliphatic alkane (-CH2, CH3) groups due to the high concentration of the films. Characteristic spectral bands implies that there are only physical interactions and not chemical interactions



A B C

Figure.4: Infrared spectra, A: of films based of PVA, B: of films based of HPMC, C: Infrared spectrum of all the films.

4.4. Mechanical test

A soft, weak polymer is characterized by low tensile stress (σr), elongation at break (εr) and modulus of elasticity (E); A hard and brittle polymer is defined by an average breaking stress (σr), an average modulus of elasticity (E) and a low elongation at break (εr); Without disc, a soft and resistant polymer is characterized by a moderate breaking stress (σr), a low modulus of elasticity (E) and a high elongation at break (εr); A hard and resistant polymer is characterized by high values of εr, E and σr, figure 4. Describes the mechanical properties of various film preparations [14].

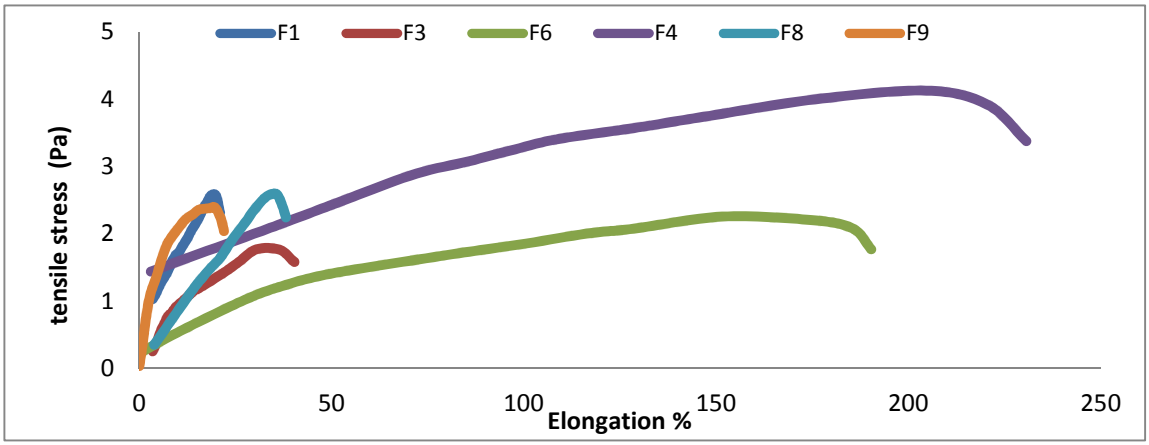


Figure.5: Élasto-plasticité curves of various polymeric films prepare.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

A significant difference was observed in all parameters evaluated within the respective polymer type film; The two HPMC-based films are considered to be soft films but at the same time fragile they fracture easily, this is due to their low parameters (tensile stress, elongation at break and modulus of elasticity) ,on the other hand we have the PVA-based films which presented good elastic properties hence they are considered as soft and tenacious polymeric films characterized by a moderate tensile stress (σr), a low modulus of Elasticity (E) and high elongation at break (εr) .While the mixture of the two polymers are characterized by their average modulus of elasticity as well as the tensile stress with a low elongation at break which gives it Hard but brittle properties. Figure 5 describes the different elastoplasticity curves of various film preparations.

4.5. Rheological behavior:

The viscoelastic character is a very important and very frequent non-Newtonian behaviour in polymeric sols / gel. The response of the fluid to a strain has both an elastic aspect (stress proportional to the strain) and a viscous aspect (stress proportional to the strain rate) The film is placed between two parallel planes separated by '0.50 mm', of which One is in translation with respect to the other. The evolution of the modulus of conservation G 'and modulus of loss G' as a function of the strain is shown in (figure 6.a) at low strains, we notice that the modulus of conservation is constant, which corresponds to the domain of linear viscoelasticity, called, LinearVisco-Elastic Range (LVE range). In this area, the behaviour of the film is viscoelastic and the recorded deformations are recoverable.

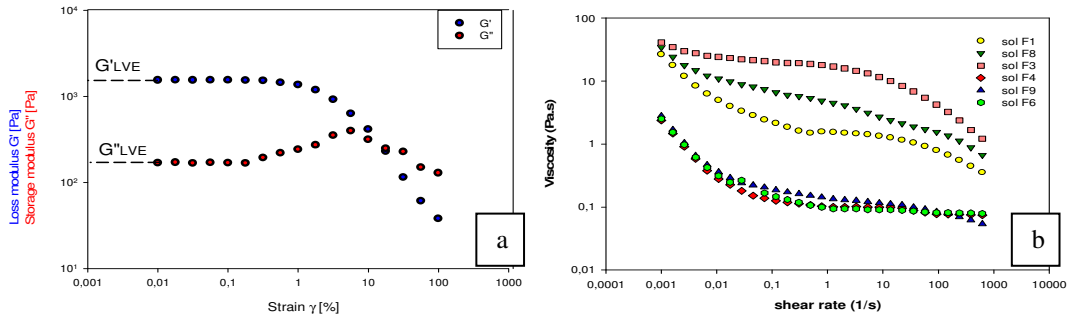


Figure. 6: a. Variation of the two storage (G') and Loss (G") modules of the PVA film as a function of the deformation at 20°c b. Flow curve of film-forming solutions at 20 °C.

Fig 4.b: shows a typical flow curve of one of the forming films solution, expressing the change in the apparent viscosity of film-forming solutions as a function of the shear rate. the evolution of their curves represents We can distinguish two types of solution: The first is that of solutions composed of HPMC (solution F1, F3 and F8) their section marks a viscosity between 10 and 100 Pa.s during the progression of the shear, the viscosity begins to drop gradually, until reaching a Viscosity of 1 Pa.s which corresponds to the behavior of a shear thinning fluid. The

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

second type and that of solutions composed of polyvinyl alcohol (solution F4, F6 and F7). They have a viscosity between 1 and 10 Pa.s, the evolution of their curves represents two different regions the first corresponds: To low shears (between 10-3 and 1 s-1), it is the region of the behavior Shear thinning and the second region corresponds to the high shears, we notice the appearance of the second Newtonian region; Viscosity called infinite shear viscosity; This region corresponds to the orientation and dispersion of all polyvinyl alcohol (PVA) macromolecules.

4.6. anti-inflammatory activity of linseed oil through films:

In order to assess the effect of oil extracted from linseeds on acute inflammation, the model of ear oedem induced using croton oil in mice. Four hours after the treatment with the croton oil solution, the mice in the group treated locally with 1 mg of diclofenac (reference batch); there is a very significant reduction in the thickness of the ear compared to that of the mice. Of the test batch, it decreases from 0.44 mm to 0.18 ± 0.5 mm which corresponds to

an inflammation inhibition of 64.87% slightly lower than that of the reference batch which calves 73.31%. On the other hand, the weighing method which consists in sacrificing the mice with a cervical dislocation then weighing their ears to prove that the mice of the group treated locally with 1 mg of diclofenac (reference batch), presented A reduction of 0.014 ± 0.004 g of ear weight compared to that of the mice in the test batch, which is 0.010 ± 0.005 g which corresponds to an inflammation inhibition of 55.43% slightly lower than that of the reference batch Which calves 43.66%. This test provided us with evidence that the extracted linseed oil has a topical anti-inflammatory effect in this model of skin inflammation in mice. Hence we estimate the capacity of our film to diffuse the active substance (linseed oil). Results obtained from the test of anti-inflammatory activity by the edema thickness method are presented in Table .3 above.

Table 3: Left ear thickness of the three lots and percentage of edema

	witness Lot		**Reference lot**		**batch lot**	
Mice	**T_0 (mm)**	**T_{4h} (mm)**	**T_0 (mm)**	**T_{4h} (mm)**	**T_0 (mm)**	**T_{4h} (mm)**
1	0.1	0.44	0.12	0.16	0.12	0.24
2	0.19	0.45	0.12	0.15	0.10	0.23
3	0.2	0.34	0.14	0.19	0.14	0.22
4	0.21	0.31	0.1	0.14	0.17	0.17
5	0.18	0.35	0.02	0.22	0.09	0.19
Average	0.176	0.37	0.136	0.176	0.124	0.172
% oedem		110 .22		29.41		38.71

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Conclusion

The initial objective was to formulate and develop a system of polymeric films for topical use to treat inflammatory activity with an extracted vegetable oil. The film forming systems were successfully formulated with PVA and HPMC including linseed oil, The water vapor permeability test results have shown that the films based on polyvinyl alcohol (PVA) represents the maximum value of WVP compared to other films comparing with those based on hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC) representing the low ones, however the mechanical tests shows that the addition of PVA with HPMC modulated the strength of the films. they are more elastic resistant and with a faster drying time then that based on HPMC and less ten that based on PVA. Advantage of PVA in comparison with HPMC indicated a good adhesion between the support (the skin) and the applied film. The formulation of the films is based on purely physical interactions; seen in FT-IR testing results. Finally the results of the study of the anti-inflammatory effect using an oily extract of linseed proves that vegetable oil really has anti-inflammatory activity and therefore we can distinguish that our films are permeable to the active substance.

Reference

[1]. Ines Zurdo Schroeder Patrick &.al, 2007, Development and characterization of film forming polymeric solutions for skin drug delivery, European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics

[2]. Zeeshan, Rabia., &.al, 2018, Hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC) crosslinked Chitosan (CH) based scaffolds containing Bioactive glass (BG) and Zinc oxide (ZnO) for Alveolar Bone Repair.*Carbohydrate Polymers* https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.046

[3]. Sandeep Karki &.al 2016: Thin films as an emerging platform for drug delivery

[4]. Annu a, Akbar Ali b, Shakeel Ahmed, 2021, Eco-friendly natural extract loaded antioxidative chitosan/ polyvinyl alcohol based active films for food packaging

[5]. Rowe RC. 1984, Materials used in the film coating of oral dosage forms. In: Florence AT, editor. Materials used in pharmaceutical formulation. Oxford: Blackwell Scientific Publications; 1984. p. 1-36.

[6]. Richard H. Guy & Karsten Petersson , 2015, The potential of polymeric film-forming systems as sustained delivery platforms for topical drugs Kit Frederiksen,

[7]. Patrick Franke a, Ulrich F. Schaefer b, Claus-Michael Lehr,2006, Development and characterization of film forming polymeric solutions for skin drug delivery.

[8]. Kashmira Kathe, Harsha Kathpalia, 2017, Review Film forming systems for topical and transdermal drug delivery.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

[9]. Jean-Marie Raquez, Youssef Habibi, Marius Murariu, Philippe Dubois Polylactide (PLA)-based nanocomposites, University of Mons, Belgium

[10]. Castro PM, Fonte P, Sousa F, &.al. 2015 Oral films as breakthrough tools for oral delivery of proteins/peptides. J Control Release 211:63–73.

[11]. Indre˙ S, Vitalis B. 2017, Effect of fifilm-forming polymers on release of naftifine hydrochloride from nail lacquers. Int J Polym Sci; 2017:7. https://doi.org/10.1155/2017/1476270.

[12]. Preis, Maren Knop, Klaus Breitkreutz, Jörg Mechanical strength test for or dispersible and buccal films 2014.

[13]. Linda Belhadji, Abdelkader HadjSadok & Nadji Moulai-Mostefa (2018) Design and characterization of calcium-free in situ gel formulation based on sodium alginate and chitosan, Drug Development and Industrial Pharmacy, 44:4, 662-669, DOI: 10.1080/03639045.2017.1408640

[14]. Kaouther BEN AZOUZ AHMED, 2010, Relations entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d'argile dans des solutions de polymères

[15]. Hannah Akinosho, Samantha Hawkins, Louise Wicker 2012 Hydroxypropyl methylcellulose substituent analysis and rheological properties

[16]. FERRADJI Ayoub 2011 Activités antioxydante et anti-inflammatoire des extraits alcooliques et aqueux des feuilles et des baies Pistacia lentiscus. UNIV FARHAT ABBAS

[17]. Gontard N, Duchez C, Cuq J, Guilbert S (1994) Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. Int J Food Sci Technol 29:39–50. doi: 10.1111/j.1365-2621.1994.tb02045.x

[18]. Mali S, GrossmannMVE, García MA,MartinoMN, Zaritzky NE (2004) Barrier, mechanical an optical properties of plasticized yam starch films. Carbohydr Polym 56:129–135

[19]. Mario Guimarães Jr. &.al 2015 High moisture strength of cassava starch/polyvinyl alcohol-compatible blends for the packaging and agricultural sectors

[20]. American Society for Testing and Materials, Standard (2000) Test Methods forWater Vapor Transmission of Materials. ASTM E96, Philadelphia

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

IMPROVEMENT OF THE LIQUID-LIQUID EXTRACTION PROCESS FOR THE METHYLENE BLUE RECOVERY IN THE PRESENCE OF SALICYLIC ACID

Ibtissam BOUSSOUF
PhD, Laboratoire de Génie Chimique et Environnement de Skikda (LGCES),Université 20 Août 1955 Skikda, Skikda, Algérie.
boussouf.ibtissam@gmail.com

Mohamed Salah MEDJRAM
Professor, Laboratoire de Génie Chimique et Environnement de Skikda (LGCES), Université 20 Août 1955 Skikda, Skikda, Algérie.
medjram_ms@yahoo.fr

Sabra DEROUICHE
Engineer, Département de Pétrochimie, Faculté de Technologie, Université 20 Août 1955 Skikda, Skikda, Algérie. s.derouiche@gmail.com

Abstract:
The purpose of this study is the removal and recovery of methylene blue from wastewater by liquid-liquid extraction. Methylene blue is a cationic dye so it requires an anionic support to extract it. Salicylic acid has been used as an extractant, it acts as an anionic vehicle in this study. MB elimination in the presence of salicylic acid in toluene (extraction solvent) was studied. At a natural pH and for a load at 25 ppm in BM and an aqueous phase / organic phase W/O ratio of 1/1, the optimum salicylic acid concentration is 0.075 mol L-1, the equilibrium time is reached after 7 minutes and the stirring speed which gives the best extraction yield is 150 rpm. The presence of low frequency ultrasonic irradiation (US) significantly improves the extraction yield from 67.5% in the absence of irradiation to 90.2 % under US irradiation.

Key words: Liquid-liquid extraction; Ultrasonic assisted extraction; Methylene blue; Toluene; Salicylic acid.

Introduction:

Non-biodegradable organic compounds are a problem of concern when they are involved in the pollution of water resources. Their impact on the environment manifested not only by their strong and harmful toxicity to the aquatic environment, but also by their accumulation in living organisms from the food chain. Organic micropollutants such as: Persistent organic pollutants (POPs), endocrine disrupting compounds (EDCs), pharmaceutically active compounds (PhACs), organic pesticides, surfactants, dyes, drug residues can have toxic and ecotoxic, direct or indirect effects on environment, humans and animal and vegetal communities (Pal et al., 2014).

Currently, the requirement of environmental protection can be solved via various physicochemical processes. In fact, there are several processes that make it possible to recover these non-biodegradable pollutants contained in the aqueous effluents, among which mention

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

may be made of adsorption (Aksu, 2005; Qiu et al., 2009), filtration (Ganiyu et al., 2015; Grünheid et al., 2005) and extraction (Namieśnik et al., 2005; Zuloaga et al., 2012).

Extraction plays a very important role in various industrial sectors and its applications cover the fields of organic, mineral, petrochemical, nuclear, etc. It is an efficient inexpensive technique that is able to meet the criteria of selectivity, productivity and purity (Namieśnik et al., 2005; Zuloaga et al., 2012).

Liquid-liquid extraction is the most used in recent decades; it is a fundamental operation in chemical engineering. It is a process that allows the separation of one or more components of a mixture by taking advantage of their unequal distribution between two immiscible liquids (Anthemidis et al., 2009; Rezaee et al., 2006). Extraction methods are essentially based on equilibrium tracking, and thus mass transfer cannot be ignored (Luque de Castro et al., 2007).

In order to optimize the operation of a liquid-liquid extraction process, it is extremely important to take into account, on the one hand, the choice of the extractant which should be the most efficient possible. On the other hand, it is necessary to be well aware of the factors that govern the mechanisms involved in predicting interactions between the solute and the solvent in order to improve the process (Anthemidis et al., 2009; Rezaee et al., 2006).

For decades liquid-liquid extraction process has been successfully assisted by ultarasound (US). low frequencies of US are intended to minimize the emulsification of the immiscible phases and maximize the extraction efficiency by two ways (Luque de Castro et al., 2007): facilitating mass transfer between the immiscible phases through super-agitation and increase the reactivity of some chemicals due to the high pressure and temperature in the produced cavitation bubbles.

Herein, we are going to study the liquid-liquid extraction of the methylene blue, first by simple liquid-liquid extraction in the presence of salicylic acid used as an extractant, and then by a low frequency ultrasonic assisted liquid-liquid extraction. The two different processes will be presented and the effect of some important parameters will be studied. At the end, a discussion on the possible mechanism of the extraction of methylene blue in the two cases will be proposed.

Materials and methods:

a. Materials

Salicylic acid (99%), methylene blue (98% see Table1) were obtained from BIOCHEM Chemopharma and used as they are without further purification. toluene (98%) was obtained from Mallinckrodt and used without further purification. All chemicals used were analytical reagents grade and model pollutant aqueous solutions were prepared in demineralized water.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

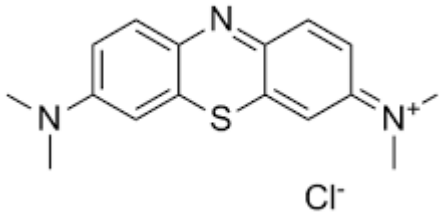
Properties	
Name	Methylene blue
IUPAC name	3,7-bis(dimethylamino)-phenothiazin-5-ium chloride
CAS number	61-73-4
Appearance	Greenish powder
λ_{max} (measured)	664 nm
Molecular formula	C_{16} H_{18} ClN_3S
Molecular weight	319.85 g mol^{-1}
Molecular strucrure	

Table 1. Methylene blue properties

b. Apparatus and measurements

A UV-Visible spectrophotometer (SHIMADZU SPECTROPHOTOMETER.UV-1800) was used to find out λ_{max} and measure dye concentration in the raffinate phase and strip solution. The pH is measured using a pH 730 pH-meter from WTW equipped with a SenTix 41 pH electrode from WTW. Calibration was performed using Reagecon buffer solutions. Sonolytic irradiation was carried out at 40 kHz under different conditions using a BRANSON ultrasonic bath Model 1510 (see Fig. 1.B). (Fig. 1)

c. Preparation of dye solutions

Dye solutions prepared by dissolution in an aqueous medium (distilled water, conductivity σ = 1 $\mu S.cm^{-1}$) at the solubility limit of the compound in question. The initial concentrations of the solutions are determined from the calibration curve obtained by UV-Vis spectrophotometry (SHIMADZU SPECTROPHOTOMETER.UV-1800) with an optical path of 1 cm. The properties and molecular structure of dye (methylene blue) are presented in Table1. The extraction yield (EY) was calculated by the following equation:

$$EY = \frac{100 \times \{[dye]_{aq_0} - [dye]_{aq}\}}{[dye]_{aq_0}}$$

Where $[dye]_{aq0}$ is the initial concentration of methylene blue in the aqueous phase (ppm) and $[dye]_{aq}$ is the methylene blue concentration in the raffinate after extraction (ppm).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

d. Liquid-liquid extraction procedure

The extraction was carried out by mixing equal volumes (100 mL) of the methylene blue aqueous solution and the organic phase (toluene and salicylic acid) in a covered beaker shaken at 150 rpm for 10 min using a magnetic agitator. After equilibrium was established, the phases were spontaneously and quickly separated. Samples of raffinate at the bottom of the beaker was taken using a syringe (see Fig. 1.A). The absorbance was measured of at the maximum absorption wavelength of methylene blue (λ_{max} = 662 nm). In the ultrasonic assisted extraction process the use of a magnetic stirring means would not be possible, the use of a mechanical stirrer with a Teflon covered shovel is necessary for ultrasonic testing (see Fig. 1.B).



Fig1. Experimental setups used for methylene blue liquid-liquid extraction: (A) in the absence of ultrasound, (B) in the presence of ultrasound.

Results and discussions:

a. Liquid-liquid extraction experiments

The experiments results showed that no extraction was observed in the absence of salicylic acid. However the extraction yield was increasing with the increase of the salicylic acid concentration. Equilibrium was reached after 7 minutes and the optimal salicylic acid concentration was 0.075 mol L^{-1} for which the extraction yield was the most important (see Fig. 2.A). Below this value, extraction yield is proportional to the salicylic acid concentration, the higher the salicylic acid concentration, the higher is extraction yield. Contrariwise, the

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

extraction yield stabilizes substantially above this optimal concentration important (see Fig. 2.B). The influence of the agitation speed was also evaluated, the optimal speed was 150 rpm which gives the maximum extraction yield in the shortest contact time (7 min) (see Fig. 2.C). The experiments results in the ultrasonic assisted extraction showed a strong improvement of the extraction of methylene blue. The extraction yield jumped from 67.5 % to 90.2 % in the presence of US irradiations (see Fig. 2.D). It should be noted that equilibrium time was not changed by by the fact of the existence of ultrasonic irradiations.

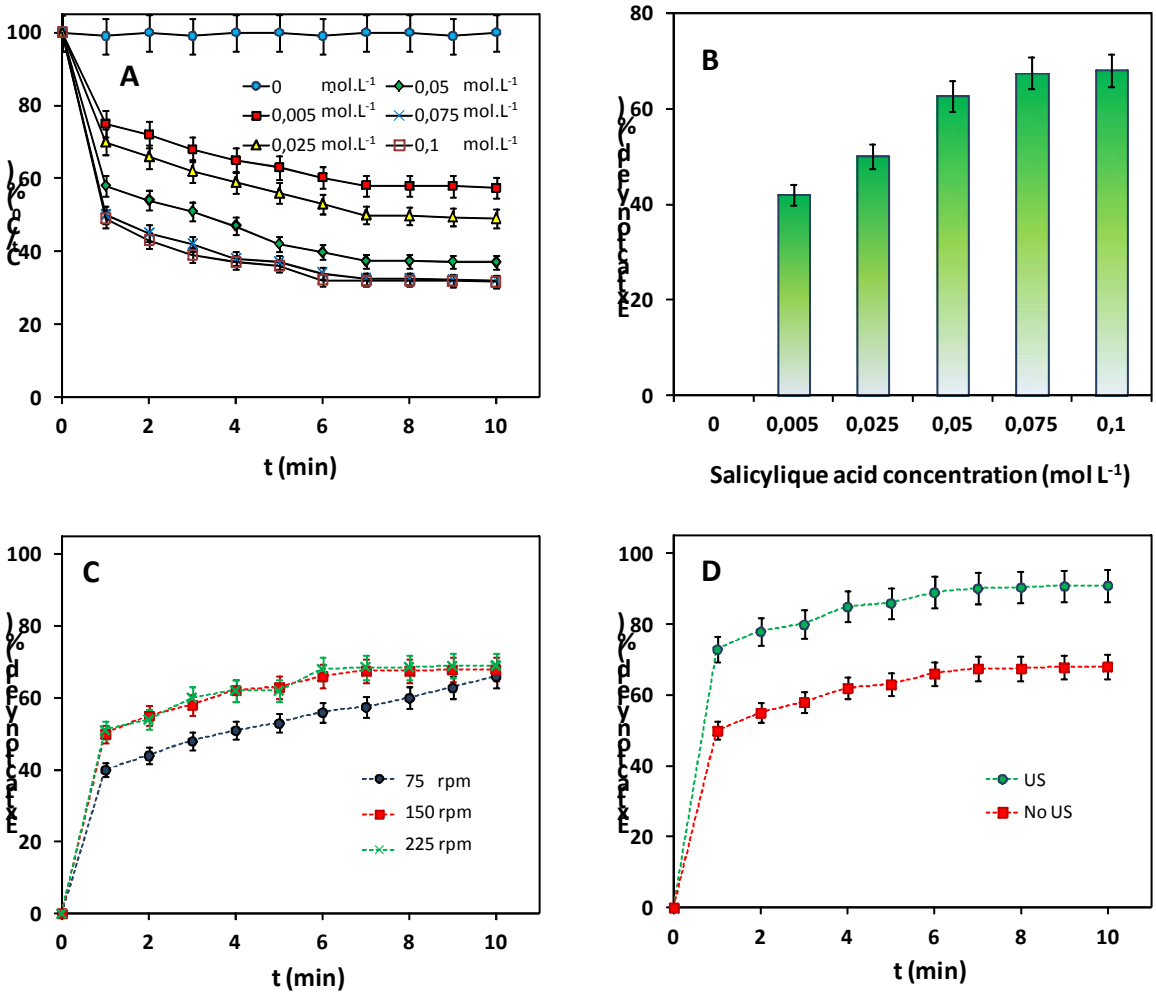


Fig2. Influence of the variation of salicylic acid concentration on: (A) the extraction kinetics (B) and the extraction yield of methylene blue. Influence of agitation speed (C) and the presence of ultrasonic irradiations (D) on the methylene blue extraction efficiency.

b. Discussion on a possible mechanism for the improvement of the extraction

The extraction mechanism of methylene blue in the absence of US has already been explained elsewhere (Soniya et al., 2015). The extraction happened due to the formation of a neutral ion-pair complex [Methylene blue^{+} $(C_6H_4OHCOO)^{-}$] between the dye and the salicylic

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

acid already present in the organic phase. In the presence of US two competitive pathways for the elimination of methylene blue, the first one is related to the mechanical effect of low frequency US, the super-agitation strongly facilitate mass transfer between the two phase. The second pathway results from the chemical effect of US, free radicals and other species can be generated in the cavitation bubbles due to the hight temperature and pressure. The main reactions happening during collapse of a bubble are (Mason, 2004):

$$H_2O \rightarrow H^{\bullet} + {}^{\bullet}OH \quad (1)$$
$$O_2 \rightarrow 2\ O \quad (2)$$
$$H^{\bullet} + O_2 \rightarrow OOH \quad (3)$$
$$O + H_2O \rightarrow 2\ {}^{\bullet}OH \quad (4)$$
$$H^{\bullet} + O_2 \rightarrow {}^{\bullet}OH + O \quad (5)$$
$$2\ {}^{\bullet}OH \rightarrow H_2O_2 \quad (6)$$
$$2\ {}^{\bullet}OOH \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (7)$$

After that the produced hydroxyl radicals would react with the organic pollutant RH:

$$RH + OH^{\bullet} \rightarrow H_2O + R^{\bullet} \quad (8)$$

Conclusion:

The liquid-liquid extraction method offers a simple approach for the selective removal and recovery of cationic dye. Salicylic acid is capable of extracting more than 67.5 % of the cationic MB dye from an aqueous solution in a short time of 7 min. The optimal extraction efficiency was obtained at 0.075 mol L^{-1} of salicylic acid. The 1/1 W/O ratio was maintained in this study. The presence of low frequency ultrasonic irradiation significantly increased the dye extraction efficiency to over 90.2 % extraction efficiency.

References:

Aksu, Z. (2005). *Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review*. Process Biochemistry, 40(3–4), 997–1026.

Anthemidis, A. N., & Ioannou, K.-I. G. (2009). *Recent developments in homogeneous and dispersive liquid–liquid extraction for inorganic elements determination. A review*. Talanta, 80(2), 413–421.

Ganiyu, S. O., van Hullebusch, E. D., Cretin, M., Esposito, G., & Oturan, M. A. (2015). *Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review*. Separation and Purification Technology, 156, 891–914.

Grünheid, S., Amy, G., & Jekel, M. (2005). *Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge*. Water Research, 39(14), 3219–3228.

Luque de Castro, M. D., & Priego-Capote, F. (2007). *Ultrasound assistance to liquid–liquid extraction: A debatable analytical tool*. Analytica Chimica Acta, 583(1), 2–9.

Mason, T. J. (2004). *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment* (S. Parson (ed.); IWA Publishing). London.

Namieśnik, J., Zabiegała, B., Kot-Wasik, A., Partyka, M., & Wasik, A. (2005). *Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: A review*. In Analytical and Bioanalytical Chemistry (Vol. 381, Issue 2, pp. 279–301). Springer-Verlag.

Pal, A., He, Y., Jekel, M., Reinhard, M., & Gin, K. Y.-H. (2014). E*merging contaminants of public health significance as water quality indicator compounds in the urban water cycle*. Environment International, 71, 46–62.

Qiu, H., Lv, L., Pan, B., Zhang, Q., Zhang, W., & Zhang, Q. (2009). *Critical review in adsorption kinetic models*. Journal of Zhejiang University-SCIENCE A, 10(5), 716–724.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Rezaee, M., Assadi, Y., Milani Hosseini, M.-R., Aghaee, E., Ahmadi, F., & Berijani, S. (2006). *Determination of organic compounds in water using dispersive liquid–liquid microextraction*. Journal of Chromatography A, 1116(1–2), 1–9.

Soniya, M., & Muthuraman, G. (2015). *Recovery of methylene blue from aqueous solution by liquid–liquid extraction*. Desalination and Water Treatment, 53(9), 2501–2509.

Zuloaga, O., Navarro, P., Bizkarguenaga, E., Iparraguirre, A., Vallejo, A., Olivares, M., & Prieto, A. (2012). *Overview of extraction, clean-up and detection techniques for the determination of organic pollutants in sewage sludge: A review*. Analytica Chimica Acta, 736, 7–29.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Bound State Solutions of the Pauli equation for the Pseudo-harmonic Potential in Anti-deSitter Space

Meriem ABDELAZIZ
PhD student , Laboratory of Photonic Physics and Nano-Materials(LPPNNM)
Department of Matter Sciences, University of Biskra , ALGERIA, meriem.abdelaziz@univ-biskra.dz

Mustafa Moumni
Professor , Laboratory of Photonic Physics and Nano-Materials(LPPNNM)
Department of Matter Sciences, University of Biskra , ALGERIA, m.moumni@univ-biskra.dz

Mokhtar FALEK
Professor , Laboratory of Photonic Physics and Nano-Materials(LPPNNM)
Department of Matter Sciences, University of Biskra , ALGERIA, mokhtar.falek@univ-biskra.dz

Abstract:
In this work, we study an explicit calculation of Pauli equation for the pseudo-harmonic potential in the Anti-deSitter space using the extended uncertainty principle formulation which leads to a non-zero minimal uncertainty in the measurement of the momentum via the Nikiforov-Uvarov method. Where the eigenvalues of the energy and the corresponding wave functions can be well determined. We also study the effect of the spatial deformation parameter on the bound states of our system. Finally, we use experimental results to put an upper bound of the minimal uncertainty in momentum

Key words: Pauli equation; Pseudo-Harmonic potential; Anti-deSitter space.

Introduction:

The Pauli equation [1] is a non-relativistic equation of quantum mechanics which corresponds to that of Schrödinger for particles of spin 1/2 in an electromagnetic field. In 1927, Wolfgang Pauli postulated this equation as the equation of the electron, then in 1928 it was demonstrated by Paul Dirac as a non-relativistic approximation of his equation. In 1969, Jean-Marc Lévy-Leblond demonstrated it again by linearizing Schrödinger's equation.

In the context of deformed quantum theory with the Extended Uncertainty Principle (EUP) [6], there are only a few exact solutions available[2]

At the level of the non-relativistic case it is of great interest and remains unexplored in this context. We use the N-U method to analytically treat the pseudo-harmonic potential [3] when subjected to gravitational effects governed by EUP

Our work will be structured as follows: Pauli's equation for diatomic molecules in the Anti-Desitter Space ,we present the results of explicit calculations for the pseudo-harmonic potential using the N-U method and finally the discussion and the conclusion.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Pauli's equation for diatomic molecules in anti-deSitter space

For a particle of mass m and electric charge q, in an electromagnetic field described by the magnetic vector potential A and the scalar electric potential V (r), the Pauli Hamiltonian is written:

$$H=\frac{(\sigma\Pi)(\sigma\Pi)}{2m}+V(r) \tag{1}$$

$$H=\frac{1}{2m}((\Pi\Pi)1+i\sigma(\Pi\times\Pi))+V(r) \tag{2}$$

In this section, we clarify the effect of the deformed space on the energy eigenvalues and eigenfunctions in the context of the non-relativistic quantum mechanic

$$H=\frac{p^2}{2m}+q^2B^2r^2+\frac{e}{2m}\sigma B\ +V(r) \tag{3}$$

with the pseudo-harmonic potential [8] , [9] :

$$V(r)=Ar^2+\frac{B}{r^2}+V(r) \tag{4}$$

With

$$A=\frac{D_e}{r_e^2}\ ,B=D_e r_e^2\ ,\ C=-2D_e$$

Where [10], [11] : De is the dissociation energy between two atoms in a solid

re is the equi-librium intermolecular separation

Using the spherical coordinates in the 2D for Pauli equation with the presence of the pseudo-harmonic potential , we obtain the following differential radial equation

$$[\left(\sqrt{1-\lambda r^2}\frac{d}{dr}\right)^2+\frac{2(1+\lambda r^2)}{r}\frac{d}{dr}-\frac{\delta(1+\lambda r^2)}{dr}-\frac{\eta r^2}{1-\lambda r^2}+\boldsymbol{\varepsilon}]\ R(r)=0 \tag{5}$$

With

$$\boldsymbol{\delta}=l(l+1)+\frac{2mD_e r_e}{h^2}\quad ,\eta=\frac{2m}{h^2}\left(\frac{De}{re^2}+q^2B_Z^2\right) \text{ and } \boldsymbol{\varepsilon}=\frac{2m}{h^2}(E+2D_e-\frac{e}{2m}\sigma_z B_z) \tag{6}$$

After two transformations we obtain equation (7)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$[(1-s^2)^2\frac{d^2}{ds^2}+(1-s^2)((\mu-1)-(\mu+2)s]\frac{d}{ds}+a_1s^2+a_2s+a_3\ ]\ g(s)=0 \quad (7)$$

With

$$a_{1,3}=\frac{1}{4}(\delta\pm\frac{\varepsilon}{\lambda}\pm 3\mu)\quad , a_2=\frac{-\delta}{2} \quad (8)$$

And

$$\mu=\frac{1}{2}(1+\sqrt{1+\frac{8m}{\lambda^2\hbar^2}\left(\frac{D_e}{r_e^2}+q^2B_Z^2\right)}) \quad (9)$$

We use the Nikifarov-Uvarov method [4] [5], the energy eigenvalues and the eigenfunctions are found as equation (10) and (11) successively :

$$E_{n,l,k}=h\sqrt{\frac{2}{m}\left(\frac{D_e}{r_e^2}+q^2B_Z^2\right)}\quad\sqrt{1+\frac{\lambda^2\hbar^2r_e^2}{8m(D_e+r_e^2q^2B_Z^2)}}\quad\left(2n+\sqrt{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2+\frac{2mD_er_e^2}{\hbar^2}+1}\right)\quad-$$
$$\frac{\lambda\hbar^2}{m}\left(\left(n+\frac{1}{2}\right)\left(2n+2\sqrt{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2+\frac{2m}{\hbar^2}D_er_e^2}\ +1\right)-\frac{1}{4}\right)-2D_e-\frac{e}{2m}\kappa B_z \quad (10)$$

With $\kappa\pm 1$

And

$$\psi_{n(r,\varphi)}=C_n2^{\frac{1}{2}\sqrt{\delta+\frac{1}{4}}+\frac{1}{4}}(1-\lambda r^2)^{\frac{1}{2}\sqrt{\delta+\frac{1}{4}}+\frac{1}{4}-\frac{\mu}{2}}(\lambda r^2)^{\frac{1}{2}(\mu-1)}P_n^{\left(\mu-\frac{1}{2}\sqrt{\delta+\frac{1}{4}}\right)}(1-\lambda r^2)exp(il\varphi) \quad (11)$$

where C_n is a normalization constant.

Results and discussions:

In ordre to show the effect of the deformed Heisenberg algebra leading to EUP on the bound states of the Pseudo-harmonic Potential in non-relativistic quantum mechanics systemes ,we plot as an exemple the n ergies levels of s-states
$E_{n,0}$ versus the deformation paramaters λ for different values of n (we use the Hartree atomic units m=≈ =c=4πε≈) for different diatomic molecules (We chose as an exemple de diatomic molecule N2 with paramatres [7])

Parametres	N_2

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

D_e (in ev)	11,938193820
r_e (in A°)	1,0940
m (in amu)	7,00335

Table 1

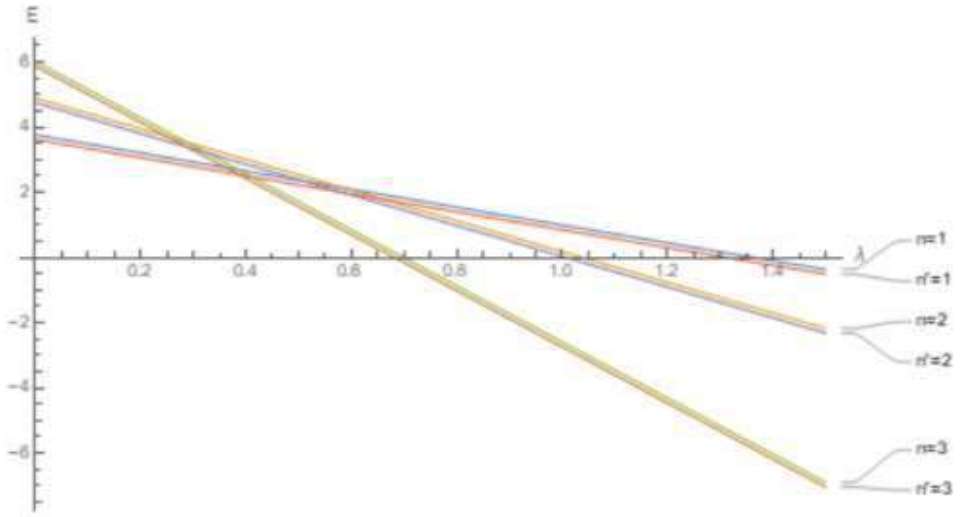


Fig1 the energy levels of the states $E_{n,0}$ as a function of the deformation parameters λ with $\kappa \pm 1$

According to the results shown in the figure and the expression of the energies, it is clear that the deformation decreases the energies in AdS

We thus arrive at a critical point where the value of the parameter deformation cancels the bound state or $E_{n,0} = 0$

$$\lambda_c(n,l,\kappa)=\frac{\overline{h}\sqrt{\frac{2}{m}\left(\frac{D_e}{r_e^2}+q^2B_Z^2\right)}\left(2n+1+\sqrt{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2+\frac{2mD_e r_e^2}{\hbar^2}}\right)-2D_e+\frac{e}{2m}\kappa B_Z}{\frac{\overline{h}^2}{m}\left(n+\frac{1}{2}\right)\left(2n+1+\sqrt{\left(l+\frac{1}{2}\right)^2+\frac{2mD_e r_e^2}{\hbar^2}}\right)-\frac{1}{4}} \quad (12)$$

These critical values of the spatial deformation parameter can be interpreted as a point of resonance because that the corresponding state of the atomic system ionizes

Conclusion:

In this work, we have analytically studied the two-dimensional deformed Pauli equation for the pseudo-harmonic potential in the Anti-deSitter space using the in-position representation of the formulation of the extended uncertainty principle and the Nikiforov-method. Uvarov.

We have obtained the exact expressions of the eigen energies and the eigenfunctions

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

The distorted energy spectrum has been written as the usual term with an additional correction term. The main effect of the deformation parameter is the decrease in energies.

We have shown that due to the decrease in binding energies with increasing values of λ, we reach a critical point where the corresponding state is no longer bound and thus becomes ionized or diffusive, the higher levels ionize one after the other as λ increases, until the stage where the atom contains only the ground level. This is explained by the fact that the higher states are more easily ionized even in the ordinary case. The deformation also caused an inversion of the order of the levels where the energy of the upper levels is decreased until it becomes smaller than that of the fundamental level
These two effects of ionization and inversion are comparable to an extension of the upper levels and a contraction of these same levels.

References:

1. **Falek, M., Moumni, M. &.Merad, M**. (2020*), Scalar and Vector Bosonic oscillator in 3D Spaces with Extended Uncertainty Principle. ArXiv: quant-ph/2006.15593v1*
2. **Hamil, B**. (2019), *Applications of the extended uncertainty principle in Ads and dS spaces. Eur.Phys.J.plus 134 :278* .
3. **Nouicer, K.** (2006), *Pauli-Hamiltonian in the presence of minimal lengths. J.Math.Phys.47,122102; 10.1063/1.12393151*
4. **A. F. Nikiforov and V. B. Uvarov.** (1988) *, Special Functions of Mathematical Physics, Birkhauser Basel*
5. **Moumni M., Falek M. and Belghar N**. (2020), *Exacte Solution of Shrodinger Equation in (Anti-)deSitter Spaces for Hydrogen Atom, quant-.Ph. 16792v1*
6. **S. Mignemi.** (2010*), Extended uncertainty principle and the geometry of (anti)-de Sitter space, Mod.Phys. Lett. A 25, 1697-1703*
7. **K.J. Oyewumi and K D Sen.** *(2012)***,** *J.Math.Chem.50, 1039*
8. **J. Oyewumi, F.O. Akinpelu, A.D.** *(2008), Agboola, Int. J. Theor. Phys.47, 1039*
9. **K.J. Oyewumi***. (2008), in Exactly Analytical Solutions of the Schrˆdinger Equation for Some MolecularPotentials in N -dimensions, ed. by J. Govaerts, M.N. Hounkonnu. Proceedings of the ÖfthInternational Workshop on Contemporary Problems in Mathematical Physics COPROMAPH held on the27th Oct.ñ2nd Nov. 2007 under the auspices of the International Chair in Mathematical Physics and Applications ICMPA, University of Abomey-Calavi, Cotonou, Benin Re-public, vol. 193*
10. ***K.J. Oyewumi, E.A. Bangudu****. (2003), Arab. J. Sci. Eng.28(2A), 173*
11. ***R. Sever, C. Tezcan, Aktas,O Yesiltas****. (2007), J. Math. Chem.43, 845*

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Possibilités de rétention de micropolluants par adsorption sur adsorbant naturel

Nabil Bougdah

Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université 20 Août 1955, Skikda, Algerie. LRPCSI, Université 20 Août 1955, Skikda, Algérie. bougdah_nabil@yahoo.fr

Nabil Messikh

Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université 20 Août 1955, Skikda, Algerie.

Fayçal Djazi

Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université 20 Août 1955, Skikda, Algerie. LRPCSI, Université 20 Août 1955, Skikda, Algérie.

Abstract

Le développement des activités industrielles et agricoles utilisant des composés organiques de type pesticides a engendré de sérieux problèmes de pollution qui conduisent des problèmes et effets nuisibles sur l'environnement et de santé public.

L'adsorption reste la méthode la plus efficace dans l'élimination les micropolluants organiques tel que les pesticides. Parmi les adsorbants naturels on trouve la bentonite est de loin le minéral le plus exploité en Algérie, le choix de cette adsorbant naturel est lié à sa propriété particulière de fixer des micropolluants.

L'objectif de notre travail est d'examiner les pouvoirs de rétention de la bentonite matériau naturel vis-à-vis d'une série des composés organiques de type alkyl phénol par l'adsorption.

Dans ce travail, nous présentons les résultats d'adsorption du phénol, crésol, 2,3-diméthyl phénol, 2,4-diméthyl phénol, 2,5-diméthyl phénol, et 2,6-diméthyl phénol sur la bentonite, ainsi que l'influence des différents paramètres sur les rendements d'éliminations.

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont permis de montrer que les possibilités de rétention de ces composés organiques par la bentonite ne sont pas négligeables.

En résumé, l'utilisation des propriétés adsorbants des argiles comme la bentonite pour l'amélioration de la qualité des eaux destinées à l'alimentation humaine, nous semble être une solution intéressante pour l'avenir.

Key words: Eaux, pollution, adsorption, bentonite, pesticides.

1. Introduction

Le développement technologique est ses applications industrielles, a apporté des transformations de plus en plus profondes à nos activités et a conduit à la production de substances toxiques organiques et (ou) minérales.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

La contamination des eaux par des micropolluants tels que phénol et dérivés du phénol accentue les problèmes de la production d'eaux à usage domestique et l'altération des organismes aquatiques. Il est donc important que ces eaux soient, d'une part, efficacement protégées contre toute nuisance et, d'autre part, qu'elles soient traitées dans le but de produire une eau dont la qualité satisfait à des normes physiques, chimiques et biologiques de potabilité.

Parmi les techniques de traitement utilisées, l'adsorption de polluants sur des solides.

Dans ce travail, nous présentons les résultats d'adsorption du phénol,crésol, 2,3-diméthyl phénol, 2,4-diméthyl phénol, 2,5-diméthyl phénol, et 2,6-diméthyl phénol sur la bentonite, ainsi que l'influence des différents paramètres sur la quantité adsorbé.

2. Materials and methods:

2.1. Essais d'adsorption

Les essais d'adsorption sont réalisés en agitation mécanique, selon les conditions opératoires suivantes :

Dans un bécher, est introduit 500ml de solutions, préparées à partir d'une concentration de 5 mg/l du phénol, crésol, 2,3-diméthyl phénol, 2,4-diméthyl phénol, 2,5-diméthyl phénol, et 2,6-diméthyl phénol en contact avec des quantités croissantes de bentonite. Le temps nécessaire pour obtenir l'équilibre est de 5 heures.

2.2. Les cinétiques d'adsorption

Les prélèvements au cours du temps et les dosages du soluté grâce à un spectrophotomètre UV à une longueur d'onde et à ג =270 nm pour le phénol et ג =271 nm pour le 2,3-diméthyl phénol et ג =277 nm pour le 2,4-diméthyl phénol et ג =274 nm pour le 2,5-diméthyl phénol et ג = 269 nm pour le 2,6-diméthyl phénol et ג = 271 nm pour le crésol, à une concentration initiale de 5 mg/1 et on procède au rajout d'une masse constante de bentonite (dose optimale).

3. Results and discussions

3.1. Variation des rendements d'élimination des dérivés phénoliques en fonction du temps

Le but de l'étude du temps de contact est de déterminer le temps maximal d'agitation correspondant à un rendement maximale. Puisque l'adsorption est un procède de transfert du polluant de phase liquide vers la phase solide, le temps entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant.

L'évolution de la quantité adsorbée du phénol, crésol, 2,3-diméthyl phénol, 2,4-diméthyl phénol, 2,5-diméthyl phénol, et 2,6-diméthyl phénol sur la bentonite représentée sur la figure si dessous :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

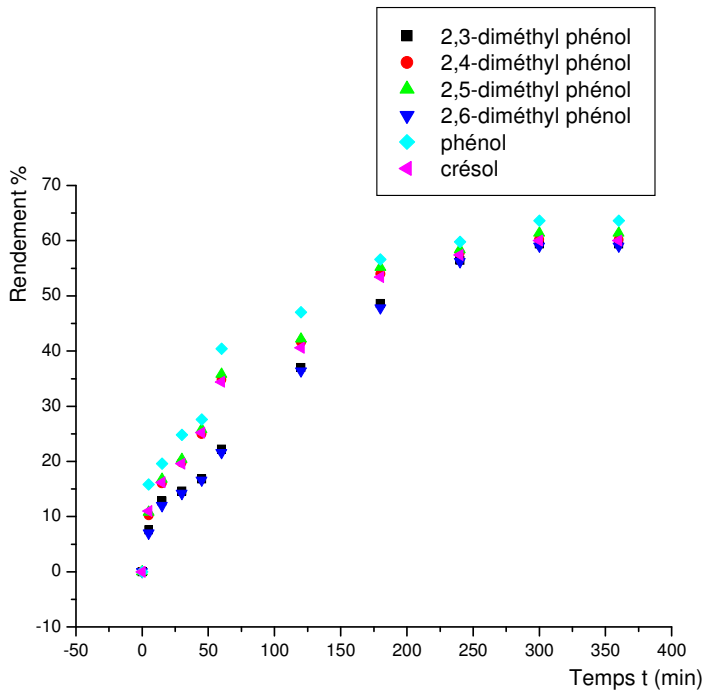


Figure.1: Variation des rendements d'élimination des dérivés phénoliques en fonction du temps.

Le suivi de l'élimination du phénol et crésol et 2,3-diméthyl phénol et 2,4-diméthyl phénol et 2,5-diméthyl phénol et 2,6-diméthyl phénol en fonction du temps a montré que celle-ci augmente, pour tous les composés organiques, jusqu'à l'équilibre, traduit par la formation d'un palier qui indique la saturation de la couche.

3.2. Influence de la dose en bentonite sur les taux d'élimination les dérivés phénoliques

L'effet de masse de l'adsorbant été étudié à une concentration initiale (5 mg/l) de solution de phénol, crésol, 2,3-diméthyl phénol, 2,4-diméthyl phénol, 2,5-diméthyl phénol, et 2,6-diméthyl phénol dans un bécher.

Les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

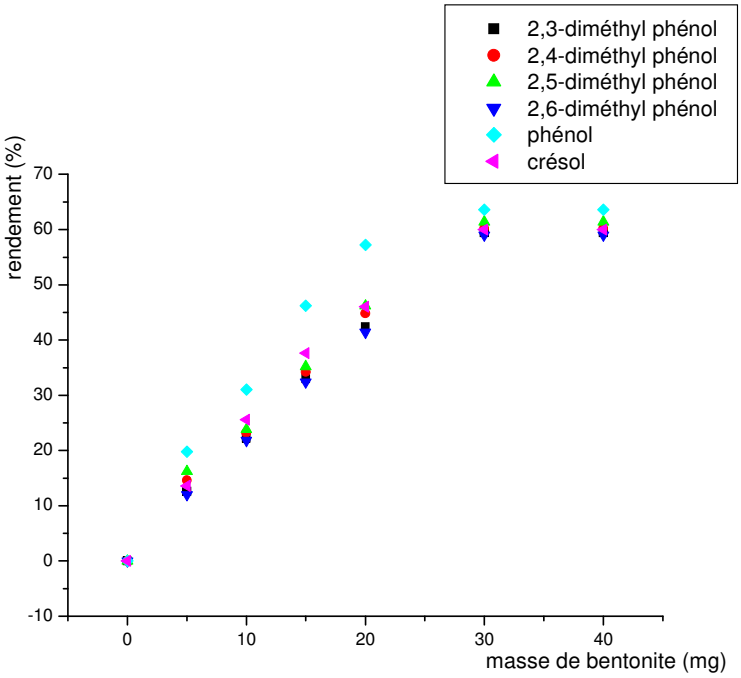


Figure.2: Influence de la dose en bentonite sur les taux d'élimination les dérivés phénoliques.

Nous constatons que la rétention des composés organiques (phénol, 2,3-diméthyl phénol, 2,4-diméthyl phénol, 2,5-diméthyl phénol, 2,6-diméthyl phénol et crésol) augmente avec la masse de bentonite utilisée et qu'il y'a apparition d'un palier correspondant à un maximum d'efficacité à partir de 30 mg/500ml de bentonite pour tous les composés organiques.

Par ailleurs, nos résultats montrent que les rendements de rétention du phénol, 2,3-diméthyl phénol, 2,4-diméthyl phénol, 2,5-diméthyl phénol, 2,6-diméthyl phénol et crésol sont non négligeables avec cependant un meilleur rendement d'adsorption du phénol par rapport aux autres composés organiques et faible rendement d'adsorption du 2,3-diméthyl phénol.

3.3. Influence du pH sur les rendements d'élimination des dérivés phénoliques d'élimination des dérivés phénoliques

L'influence du pH sur l'adsorption de la bentonite a été étudiée pour les différents polluants organique. A cet effet on a utilisé toujours le même dispositif expérimental représenté précédemment, on introduit 500ml de la solution à 5mg/l contaminée par l'un des polluants et la dose optimale de l'adsorbant.

Chaque solution est agitée pendant un temps correspondant au temps d'équilibre, et on fait varier le pH. Les pH acides et basiques obtenus sont justifiés par l'addition de HCl pour acidifier ou de NaOH pour basifier.

Les allures de l'influence du pH sur le rendement d'adsorption sur la bentonite sont présentées ci-dessous :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

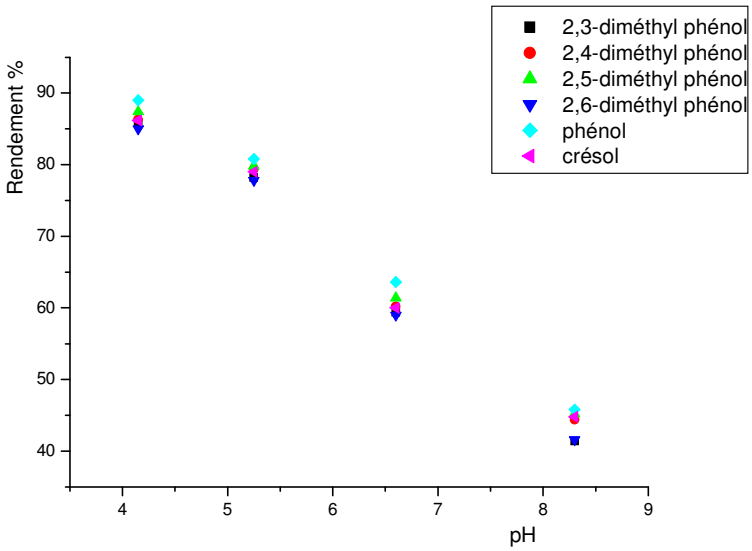


Figure.3: Influence du pH sur les rendements d'élimination des dérivés phénoliques

Dans la gamme des pH testés, nous pouvons constater que les rendements d'élimination et de rétention sur la bentonite diminuent lorsque le pH augmente. Les meilleurs rendements sont obtenus lorsque les pH sont acides.

La même constatation est faite lors de l'étude de l'adsorption de l'aniline et de toluidines sur des bentonites saturés en calcium et en potassium.

Ceci implique que les mécanismes de fixation sont différents selon la structure du composé simple et notamment sa dépendance du pH.

Compte tenu de nos résultats, la rétention du phénol, du 2,3-diméthyl phénol, du 2,4-diméthyl phénol, du 2,5-diméthyl phénol, du 2,6-diméthyl phénol et du crésol à des pH acides s'expliquerait par une plus faible solubilité dans l'eau et donc une meilleure adsorbabilité de la forme moléculaire neutre par rapport à la forme ionisée, dissociée des composés.

Il semble également que les faibles pH (pH< 5), impliqueraient des distances inter-lamellaires plus grandes dans la structure de la bentonite et qui favoriseraient donc la diffusion des molécules organiques. Lorsque les pH augmentent et qu'ils se rapprochent des PKa de dissociation du phénol, du 2,3-diméthyl phénol, du 2,4-diméthyl phénol, du 2,5-diméthyl phénol, du 2,6-diméthyl phénol et du crésol des forces électrostatiques répulsives entre la surface chargée négativement de la bentonite et les structures dissociées de ces composés s'exercent.

Conclusion:

L'objectif de notre étude était d'étudier les possibilités d'utiliser les propriétés spécifiques d'adsorption de la bentonite vis-à-vis de composés organiques de type alkyl phénol.

L'élimination de la pollution organique par le traitement conventionnel n'est pas suffisante, sur tout pour les eaux contaminées par des composés organiques.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont permis de montrer que les possibilités de rétention de ces composés par la bentonite sont non négligeables. L'efficacité de l'adsorption semble également être fortement influencée par certains paramètres tels que le pH, la nature de l'adsorbant, la structure chimique de chaque composé organique. Le comportement de ces polluants vis-à-vis de la bentonite varie légèrement selon le polluant.

Les résultats expérimentaux obtenus montrent que les rendements d'élimination en fonction de la concentration en argile sont de 63.6%, 60%, 59.4%, 60.4%, 61.4% et 59% pour le phénol, crésol, 2,3-diméthyl phénol, 2,4-diméthyl phénol, 2,5-diméthyl phénol et le 2,6-diméthyl phénol respectivement. Ce maximum d'efficacité a été obtenu à partir de 30 mg de bentonite.

L'influence d'autres paramètres, a montré qu'à pH acide le rendement d'élimination a atteint en moyenne de 86.6%.Ceci s'expliquerait par une augmentation de la solubilité dans l'eau de la forme ionisée par rapport à la forme moléculaire.

Par ailleurs, le suivi de l'élimination du phénol, crésol, 2,3-diméthyl phénol, 2,4-diméthyl phénol, 2,5-diméthyl phénol et 2,6-diméthyl phénol en fonction du temps a montré que celle-ci augmente, pour tous les composés organiques, jusqu'à l'équilibre, traduit par la formation d'un palier qui indique la saturation de la couche.

References:

E. Michel (1994), *Adsorption of aniline and toludines on montmorillonite*, Soil.Sci. 158(3): 278-286.

C. T. Johnston, G. Sheng, B. J. Teppen, S. A. Boyd, M. F. De Oliveira (2002), *Spectroscopic study of dinitrophenol herbicide sorption on smectite*, Environ. Sci. Technol, 36, 5067.

G. Sheng, C. T. Johnston, B. J. Teppen, S. A. Boyd (2002), *Adsorption of dinitrophenol herbicides from water by montmorillonites*, Clays Clay Miner, 50, 25.

L. Zhu, X. Ren, S. Yu (2001), *Use of cetyltrimethylammonium bromide bentonite to remove organic contaminants of varying polar character from water*, Environ. Sci. Technol, 32, 3374.

G. Sheng, S. Xu, S. A. Boyd (1996), *Cosorption of organic contaminants from water by hexadecyltrimethylammonium-exchanged clays*, Water Res, 30, 1483.

E. R. Kinkead, R. E. Wolfe, C. D. Flemming, D. J. Caldwell, C. R. Miller, G. B. Marit (1995), *Reproductive toxicity screen of 1,3,5- trinitrobenzene administered in the diet of sprague-dawley rats*, Toxicol. Industrial Health, 11, 309.

J. A. Smith, P. R. Jaffe, C. T. Chiou (1990), *Effect of 10 quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water*, Environ. Sci. Technol, 24, 1167.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

ELECTRONIC STRUCTURE, MAGNETIC AND OPTICAL PROPERTIES OF THE TI2NIAL HEUSLER ALLOY USING FIRST-PRINCIPLES CALCULATIONS.

Sansabilla BOUCHAREB
Physics department, Faculty of science, University of ADRAR, 01000 ADRAR, Algeria. Laboratory of energy, environment and information systems , Faculty of science, University of ADRAR, 01000 ADRAR, Algeria. sansabilla123@gmail.com

Sabah FETAH
Laboratory of materials and renewable energy ,Faculty of science, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria. Physics department, Faculty of science, University of M'sila, 28000 M'sila, Algeria.
sabah.fetah@univ-msila.dz

Abstract:

Density functional theory has been used to study the structural, electronic, magnetic and optical properties of Ti_2NiAl Heusler alloy using generalized gradient approximation implemented through the WIEN2k code.The Ti2NiAl's cubic structure is mechanically stable in the F-43m space group and exhibits half-metallic behavior with a 0.52 eV indirect energy band gap (E_G) along the *Γ-X*. The total magnetic moment is $3\mu_B$ at an optimized lattice constant (a_0=6.13Å). Reflectivity, optical conductivity, dielectric function, absorption coefficient and energy loss have also been investigated as a function of incident energy for this alloy. The optical properties suggest that the material is also suitable for use as filters and in photoelectric applications such as thermal diodes, photo diodes, and optical switches for infrared to visible energy.

Key words: Electronic properties, half metallic, ferromagnetism, magnetic moment, spin polarization, optical conductivity.

Introduction:

Recently, Heusler alloy has sparked a lot of research interest due to its applications in spintronic devices and its magnetic and optical properties, making it a good choice for a variety of applications. In this study, the calculations are based on DFT, which is a compitation method for investigating physical properties. It allows us to calculate the total energy of the system and the grand state of electronic density using a wave function. Full-Heusler compounds appear with the chemical formula X_2YZ, where X and Y are transition metals and Z is a main group, with the space group F43m observed [2].

Computational Details

In this paper, we present the structural, electronic, magnetic, and optical properties of a Ti_2NiAl Heusler alloy. The calculations were carried out on the basis of density functional theory using the full potential linearized plane wave (FP-LAPW) method [1] included in the the WIEN2k code[7]. The exchange and correlation effects has been treated within the generalized gradient approximation given by Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBEsol) [3,4].

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

RMT × K Max was set to be 8 in the plane wave augmentation. G Max, which is the optimal magnitude in Fourier expanded density of charge, was taken to be 12 $a.u^{-1}$. The order of energy was set to 0.00001 Ry for convergence. 1000 k mesh points were used for integration in the Brillouin zone.

Results and Discussion

Structural Properties

To begin with, Heusler alloys can be thought of as having a cubic structure consisting of four locations in a unit cell: A (1/4, 1/4, 1/4), B (1/2, 1/2, 1/2), C (3/4, 3/4, 3/4) and D (0, 0, 0) [5]. In the normal type of Heusler alloy, X atoms, which are transition metals, occupy the A and C positions, while X atoms are at the B positions instead of C in this structure.

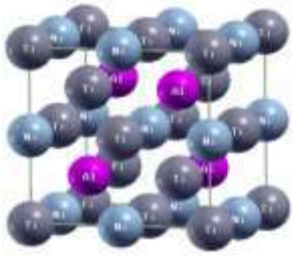


Fig. 1: Lattice view of Ti_2NiAl.

The crystal structure of the Ti2NiAl, which is a Heusler alloy, is shown in Fig.1, where the results of our calculations are given. In this structure, Ti[A] has four Ti[B] and four Al atoms as its first nearest neighbors, with six Ni as its next-nearest neighbors. While Ti [B]'s first nearest neighbors are four Ti [A] and four Ni, and its next-nearest neighbors are six Al. The lattice constant (a_0) for Ti_2NiAl has been calculated by optimizing the total energy with respect to the volume of the unit cell as shown in Fig.2. The Birch-Murnaghan equation given below has been used for volume optimization.

$$E(V) = E_0 + \frac{9\beta_0 V_0}{16}\left\{\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-2/3} - 1\right]^3 \acute{\beta} + \left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-2/3} - 1\right]^2 \left[6 - 4\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-2/3}\right]\right\}$$

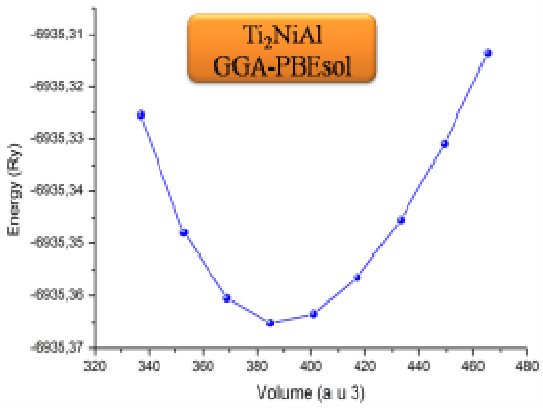


Fig. 2: Volume optimization curve between energy and volume for Ti_2NiAl.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

The bulk modulus, its first-order derivative and equilibrium volume are represented by B, Bp, and V, respectively. The optimized lattice constant of Ti_2NiAl is (a_0=6.195 Å), which is in good agreement with the expremente value [6].

Electronic and magnetic Properties

Based on the obtained equilibrium lattice, we can calculate the electronic properties. The fig.3 shows the calculated band structure for all the calculations. The material shows metalique bihavior in spin up and semi-conducteur bihavior in spin down with an indirect gap of transition (Γ-X). The (TB-mBJ) calculation is agreed with the experimental result.

From the spin resolved electron density of states as shown in Fig.4, a major contribution to the total *DOS* is observed to be due to the 3*d* electrons of Ti [A], Ni and Ti [B] atoms. The Ti2NiAl ferromagnetic compound is half-metallic with a total integer magnetic moment of 3 μB, and its wave band gap is suitable for use in spintronic devices.

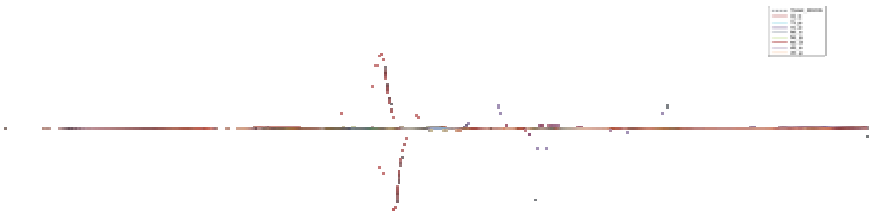


Fig. 3: Spin resolved electron DOS for Ti_2NiAl Heusler alloy.

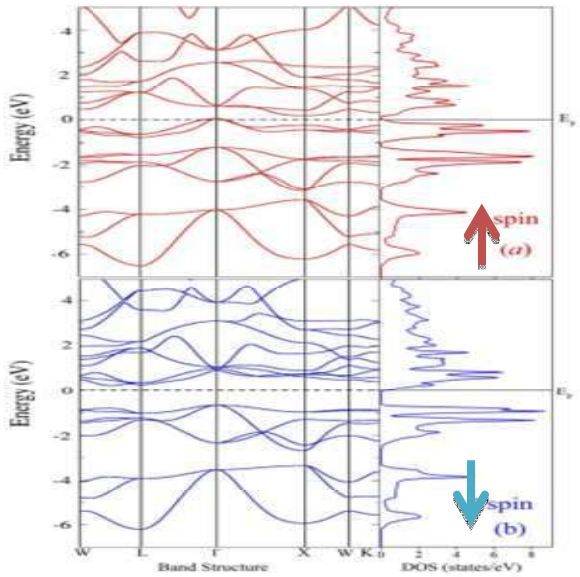


Fig. 4: Total DOS and band structure for Ti_2NiAl Heusler alloy at equilibrium a_0 for up-spin and down-spin and the zero of energy is at Fermi energy level (E_F).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

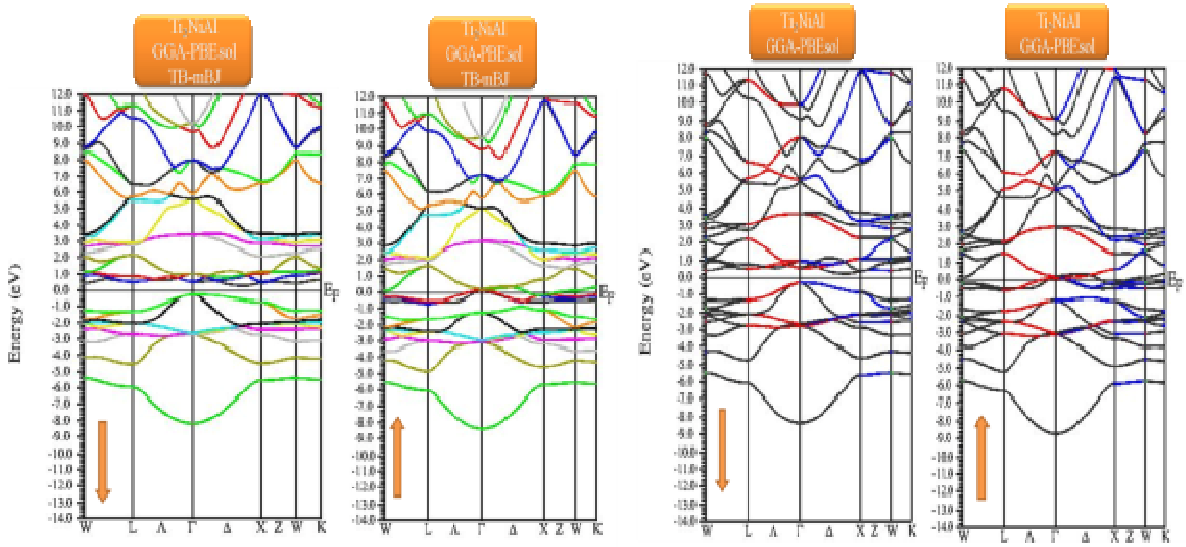


Fig. 5: Variation of band gap energy for both methods, GGA-PBEsol, TB-mBJ.

Optical Properties

In optical properties, the real term $\varepsilon 1$ is relevant to the polarization and anomalous dispersion. However, the imaginary term ε2, is related to the energy loss in the material. In Fig.6 a and b, trends of the dielectric function with the energy of incident photon are shown. The value of $\varepsilon 1$ is 44.35 eV at zero energy, and it reaches its maximum at 0.26 eV, with a value of 72.85 eV. It crosses the zero value at 2.57 eV with a maximum optical conductivity of 7.62 10^5 per cm, indicative of the metallic nature of this material at this energy. These calculations show that the material can be used as an optical switch or filter because the real part of the dielectric function lays in the visible region (1.7–3.3 eV) and shows transitions from dielectric to metallic at visible energy ranges.This is also corroborated by results obtained from DOS, from which it can be observed that the non-zero density of electrons in the conduction band shows metallic behavior in the range of the visible region, while zero density near Fermi energy level (E_F) shows semiconductor behavior in energies corresponding to the infrared region (0.1–1.7 eV).It is worth pointing out that there are two peaks in the visible region of the imaginary part with values of 37.5 and 37.0 at energies of 1.45 eV and 1.95 eV, respectively. The imaginary dielectric function shows a zero value at energy ranges from 22.2 eV to 29.5 eV, which points to a zero energy loss corresponding to the ultraviolet range of energy.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

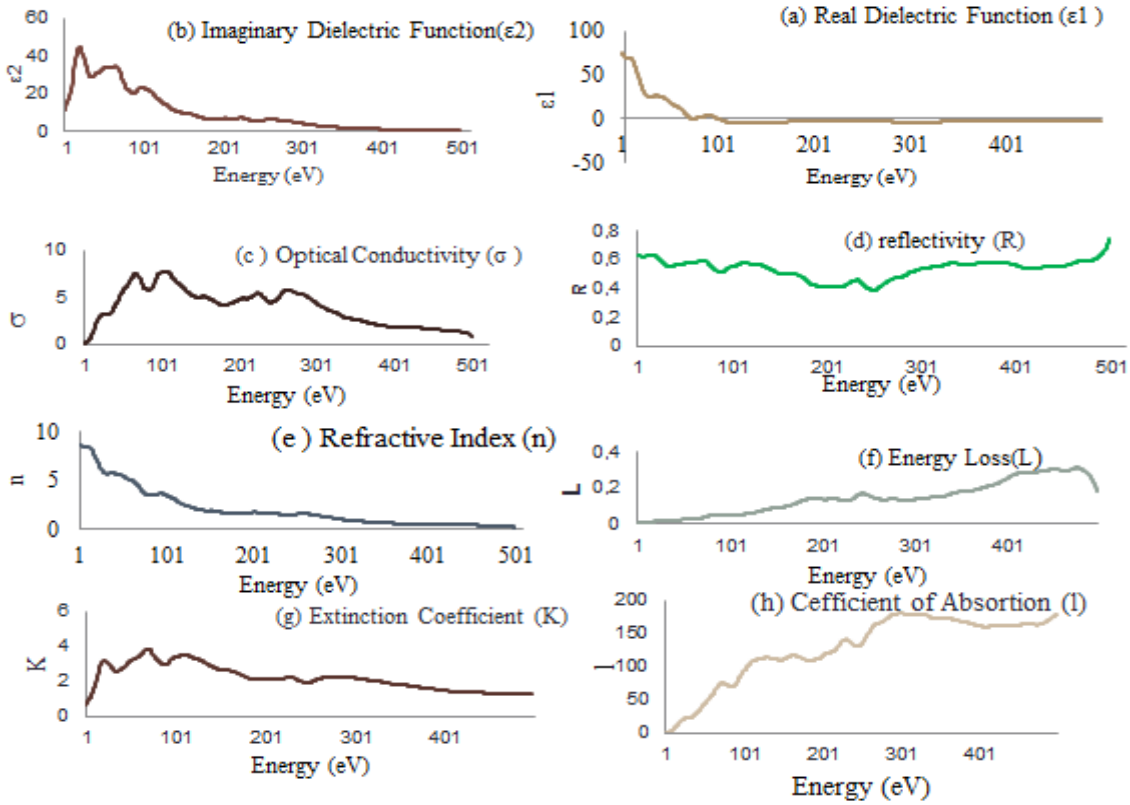


Fig. 6: Optical parameters as a function of the energy of incident photons for Ti_2NiAl Heusler alloy.

Conclusion

In this work, we have computed the structural, electronic, magnetic, and optical properties of the Ti_2NiAl Heusler alloy. We employed first-principles calculations based on density functional theory. It is found that, the lattice parameter constant and band gap energy are consistent with previous studies. This material maintains its half-metallicity and its total magnetic moment is kept the same as 3 μB, which obeys the Slater–Pauling rule of this material's use for spintronics-based device applications.

Optical properties suggest that the material is also suitable for use as filters and in photoelectric applications such as thermal diodes, photo diodes, and optical switches for infrared and visible energy.

References:

[1] D. Singh, Planes Waves, Pseudo-Potentials and the LAPW Method, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dortrecht, London, 1994.
[2] F. Heusler, Verh. Dtsch. Phys. Ges. 5 (1903) 219.
[3] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, Phys. Rev. B 54 (1996) 16533.
[4] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
[5] H.C. Kandpal, G.H. Fecher, C. Felser, J. Phys. D: Appl. Phys. 40 (2007) 1507.
[6] Lei Feng Half-metallic full-Heusler compound Ti2NiAl: A first-principles study.Journal of Alloys and Compounds(2011).
[7] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Hvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, AnAugmented Plane WaveþLocal Orbitals Program for Calculating CrystalProperties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universit Wien, Austria, 2001 ISBN: 3-9501031-1-2.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Neural DTC applied to IM powered by a three-level NPC

Bachir Mokhtari

LEDMASED Laboratory, Electrotechnics department, University of Laghouat, 03000, ALGERIA ba.mokhtari@.lagh-univ.dzmokhtari71@yahoo.fr

Mohamed ALI MOUSSA

LGEER Laboratory, University of Chlef, ALGERIA m.alimoussa@univ-chlef.dz

ABSTRACT

In this paper, we propose to reduce the ripples characterizing the torque and the flux of an Induction Motor (IM) controlled by Direct Torque and Flux Control (DTC), by using a three-level inverter Neutral Point Clamped (NPC) and to establish a neural selector able to effectively replace the traditional algorithms of rather bulky selection. The results of this study show that a DTC applied to IM even as it has a remarkable robustness and simplicity of establishment by absence of the sensors expensive and awkward, it suffers from the presence of the torque and flux ripples what degrades its robustness and involves the mechanical tiredness caused by the ripples. Nevertheless the use of the multilevel-inverters like NPC of three levels proves the reduction of these disadvantages of ripples and since the algorithms of commutations in this case there are rather bulky, the introduction of the artificial neural network selector (ANNS) fills this task considerably and minimizes the algorithm.

Key words: IM, DTC, ANNS, Two-level inverter, Three-level NPC, Torque and flux ripples.

INTRODUCTION

The asynchronous motor was the actuator more used in industry and more appreciated by the scientific studies and research concerning its order at variable speed. Its major advantage is the simplicity of its structure and its relatively reduced cost, but its nonlinear dynamics collapses the simplicity of its order (Charon et al., 1995), (Guy and all, 2000), (Roy, 2000). Several types of order were considered to be powerful when they are applied to the asynchronous motor (De Barros, 2003). L has DTCis one of these orders which is based mainly on the knowledge of the position and the stator flux amplitude and the value of the electromagnetic torque, makes it possible so much thus to select the stator voltagevector or the states of the switches of the inverter who poweredinduction motor (Ro boam et al., 2000). *Takahashi* proposed the principle of *DTC* in the years four twenties, the algorithms of selection of the switches of the inverter were generally bulky, which motivated the researchers to replace them by other simpler methods.

Thus several work suggested the application of the techniques of the artificial intelligence to make this selection in order to establish the vectorial*MLI* on which the ordering of *the IM* by *DTC* (Azab, 2002) is based, (De Barros, 2003), (Kadri, 2002), (Messaîfi et al., 2007), (Ro boam et al., 2000). The electromagnetic torque of *the IM* controlled by *DTC* and powered with a two-level inverter the harmful ripples and their minimization was the object of several research (Bose, 1998), (Idris, 2000), (Kang et al., 1998), (Messaîfi et al., 2007). We propose in this paper to use of the technique of the networks of neurons to select the states of the switches of an inverter on three levels of the type *NPC* used in order to minimize the ripples of the torque expressed in the case of an inverter on two levels. At this end we first of all present a modelling appropriate to DTC, a neural DTC will be then introduced in both cases of the inverters. In addition resulted from simulation and of the comments will be approached thereafter. A general conclusion enclosed the whole of this work and at the end of this paper an appendix will be presented to clear up some detail.

MODELLING

The determination of a mathematical model is very useful in order to analyze the behavior of the electric motor. Several forms then are usually used to represent the asynchronous machine according to the type of order applied (Charon et al., 1995), (Guy and all, 2000). For *the DTC*, one uses the two components of stator flux and those of the current and the number of revolutions, like variables of state. In a reference frame (α, β) related to the stator, the model of *the IM* written in a state space, retained for an order *DTC* is given by (Mokhtari, 2004):

$$\dot{X} = AX + BU \qquad [1]$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Such as:

$$X = \left[i_{\alpha s}\ i_{\beta s} \phi_{\alpha s}\ \phi_{\beta s} \right]^t \ , U = \left[v_{\alpha s}\ v_{\beta s} \right]^t$$

$$A = \begin{bmatrix} -\frac{1}{\sigma}\left(\frac{1}{T_r}+\frac{1}{T_s}\right) & -\omega_r & \frac{1}{\sigma L_s T_r} & \frac{\omega_r}{\sigma L_s} \\ \omega_r & -\frac{1}{\sigma}\left(\frac{1}{T_r}+\frac{1}{T_s}\right) & -\frac{\omega_r}{\sigma L_s} & \frac{1}{\sigma L_s T_r} \\ -r_s & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -r_s & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$\sigma = 1 - \frac{m^2}{L_s L_r}, T_S = \frac{L_s}{r_s}, T_r = \frac{Lr}{r_r} \quad B = \begin{bmatrix} \frac{1}{\sigma L_s} & 0 \\ 0 & \frac{1}{\sigma L_s} \\ 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \ , \ \omega_r = p\Omega$$

In addition, the electromagnetic torque is expressed by:

$$T_e = \frac{3}{2} p(\emptyset_{\alpha s} i_{\beta s} - \emptyset_{\beta s} i_{\alpha s} \quad [2]$$

The mechanical equation of the motor is written as follows:

$$J\dot{\Omega}_r = T_e - T_r - f_v \Omega_r \quad [3]$$

The principle of *DTC* is based on the direct determination of the controlled sequence applied to the switches of the inverter (De Barros, 2003), (Kadri, 2002), (CRoboam et al., 2000). Two comparators with hysteresis are used, in order to control the amplitude of stator flux and the electromagnetic torque (Antoni Arias, 2001). A two-level inverter of voltage makes it possible to have 7 positions distinct in the plane from phase, corresponding to the 8 sequences of voltage of the inverter, whereas a three-level *NPC*inverter has 27 states of switchingwith 19 vectors effective voltages. The structures of the two inverters used in this study are given in figure bellow.

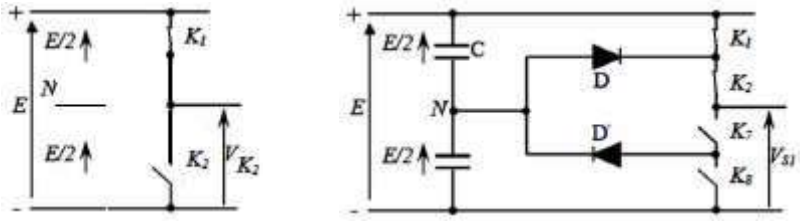


Figure 1.Structure of one arm of each inverter respectively.

These vectors are illustrated by figure 2 (Bellini et al., 2002), (Messaîfi et al., 2007), (Mokhtari, 2004), (Trounce et al., 2001), (Victor, 2000).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

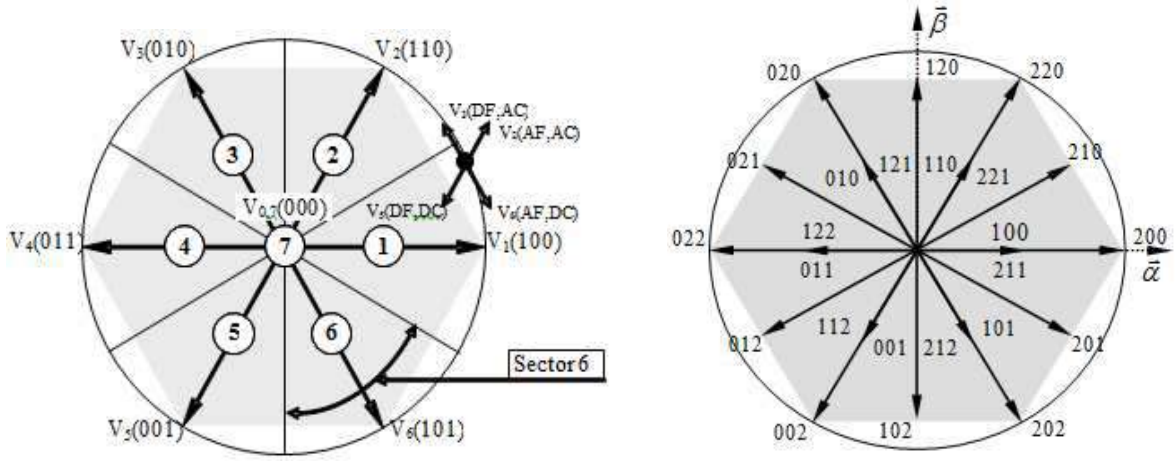


Figure2. Various vectors of stator voltages delivered by the two inverters respectively.

Such as:

A(D)F: To increase (To decrease) Flux.

A(D)C: To increase (To decrease) the Torque.

The DTC is deduced from the two approximations described by the formulas [4] and [5] (Roy, 2000):

$$\begin{cases} \bar{\emptyset}_s(k+1) \approx \bar{\emptyset}_s(k) + \bar{V}_s T_E \rightarrow \Delta\bar{\emptyset}_s \approx \bar{V}_s T_E \\ T_e = k(\bar{\emptyset}_s \times \bar{\emptyset}_r' = k\left|\bar{\emptyset}_s\right|\left|\bar{\emptyset}_r'\right| \sin(\delta) \end{cases} \quad [4] \quad [5]$$

According to the formula [4], and to simplify the study we supposed that stator voltage drop due to stator resistance is negligible, one can then note that the variation of flux is proportional to the stator voltage applied (Roboam et al., 2000). A voltage applied in the same direction as the vector flux makes increase the magnitude of this one and vice versa. In addition and according to the formula [5], the magnitude of flux being supposed maintained in a band of relatively narrow variation from where rotor flux becomes constant, which makes it possible to say that the torque depends only on the sinuous ofthe angleδ. An application of a vector voltage of strong amplitude in squaring advances compared to the stator flux vector made increase the torque quickly (Roboam et al., 2000).

In addition, tables 1 and 2, present the sequences corresponding to the position of the stator flux vector at the various sectors (figure 2). Flux and the torque are controlled by two comparators with hysteresis to 2 and 3 levels respectively in the case of an inverter on two levels and two comparators with hysteresis to 3 and 5 levels respectively in the case of an inverter *NPC* on three levels (figure 3) (Mokhtari, 2004).

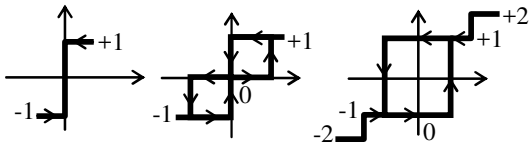


Figure 3. Various comparators with hysteresis used for flux and the torque controller.

The dynamics of the torque is in general, more rapid that that of flux then, the use of a comparator to hysteresis of several levels, is then justified to regulate the torque and to minimize the frequency of average commutation (Roboam et al., 2000).

The synthesis of the sequences can be illustrated via the following example: Supposing that the vector flux is located in sector 1. Then, if the error between the flux of reference and stator flux is positive, one must increase flux, this is not possible that by the application of a vector of of the same voltage feel (according to expression 4), that is to say V_1 (100), V_2 (110) where V_6 (101). On the other hand if one applies voltages of direction opposed to knowing V_3 (010), V_4 (011) where V_5 (001) the variation of flux decreases. In addition, if the error between the torque of reference and the electromagnetic torque is positive one must increase the electromagnetic torque. This is not possible that by the application of the vectors voltage located in the plane half of the positive angles (according to expression 5), namely V_2 (110) where V_3 (010). While the vectors try V_5 (001) and V_6

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

(101), make decrease the torque. The combination between these states enables us to decide which sequence must be applied.

The same principle applies for *the NPC* to 3 levels unless the comparators with hysteresis are to 3 and 5 levels, which makes increase the number of the sequences to be applied. We give below for each state its associated vector, such as: $S_{i=1...,6}$: are the sectors of localization of the stator flux vector.

$\Delta\phi_S$	ΔT_e	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
1	**1**	110	010	011	001	101	100
	0	000	000	000	000	000	000
	-1	101	100	110	010	011	001
0	**1**	010	011	001	101	100	110
	0	000	000	000	000	000	000
	-1	001	101	100	110	010	011

$\Delta\phi_S$	ΔT_e	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	S_6
1	**2**	220	020	022	002	202	200
	1	210	120	021	012	102	201
	0	200	220	020	022	002	202
	-1	201	210	120	021	012	102
	-2	202	200	220	020	022	002
0	**2**	120	021	012	102	201	210
	1	120	021	012	102	201	210
	0	000	000	000	000	000	000
	-1	102	201	210	120	021	012
	-2	102	201	210	120	021	012
-1	**2**	020	022	002	202	200	220
	1	121	122	112	212	211	221
	0	211	221	121	122	112	212
	-1	112	212	211	221	121	122
	-2	002	202	200	220	020	022

Table 1 Inverters switching tables

In the case of the NPC inverter, the sequence of voltage 211 is similar to sequence 100 and the same 221 is similar to 110… etc. Therefore, there are 19 combinations of vectors voltagesattainable including the null sequences (Messaîfi et al., 2007), (Mokhtari, 2004).

The application of the technicneurons networks, currently occupies a significant place among the various electric machinescontrol (De Barros, 2003), (Kadri, 2002), (Shi et al., 2001) and as *the DTC* uses algorithms to select a great number of inverter switches, the neurons networks can achieve this work after a phase of training (Mokhtari, 200 4), (Orille et al., 1999).

The diagram block of figure 4 illustrates a neural*DTC* using an inverter on two levels. Let us note that for an inverter *NPC*, the comparator with hysteresis of the torque is on five levels, as one already mentioned and that of flux, is on three levels (Mokhtari, 200 4).

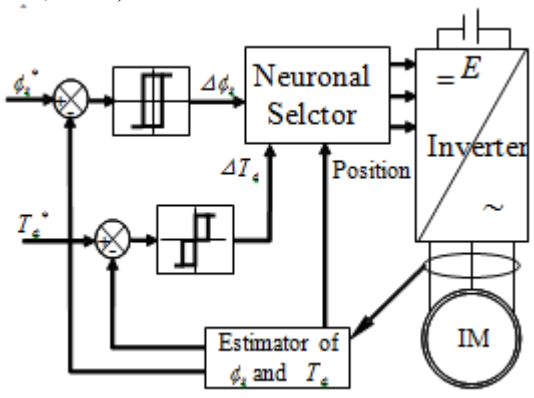


Figure 4.*Diagram of a neural DTC applied to IM supplied by*a two-level inverter.

The network of neurons can have one or more hidden inputs, one or more layers and one or more output.

In this case, the inputs of the network of neurons are the position of the stator flux vector represented by the number of the corresponding sector, the difference between its estimated value and its value of reference and the difference between the estimated electromagnetic torque and torques it reference, that is to say three neurons in the layer of input. In the case of an inverter on 2 levels the error of flux$\Delta\phi_S$ is coded by 1 and the 0, if it is positive where negative respectively, in the same way error of the torqueΔC_E is coded by 1,0 and -1, if it

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

respectively, positive, null where negative. In the case of *the NPC* the coding of the error of flux is 1,0 and -1 for$\Delta\phi_S$ positive, null and negative respectively and that of the torque are 2,1,0,-1 and -2 for a going beyond of 0,01 of the torque of reference, between 0 and 0,01 of reference, null, between 0 and -0,01 of reference and finally the lower than 0,01 of reference, respectively. For the layer of output, it is also made up of three neurons, each one represents the state E_i of the one of the three switches K_i (6 in the case of a three-level inverter), inverter connected on the positive terminal of the continuous source. E_i= 1 if K_i isOFF , (E_i= 2, if the two switches ofi^{th} half arm in top are OFF. E_i= 1, if the switch in bottom is OFF, for the NPC inverter) and E_I = 0 if K_i isON, (i=1,2 and 3). For the hidden layers, simulation carried out us to choose only one layer with five neurons, for the two-level inverter and three layers in the case of NPC inverter (figure 5), two layers with five neurons and the other with seven neurons (Mokhtari, 2004).

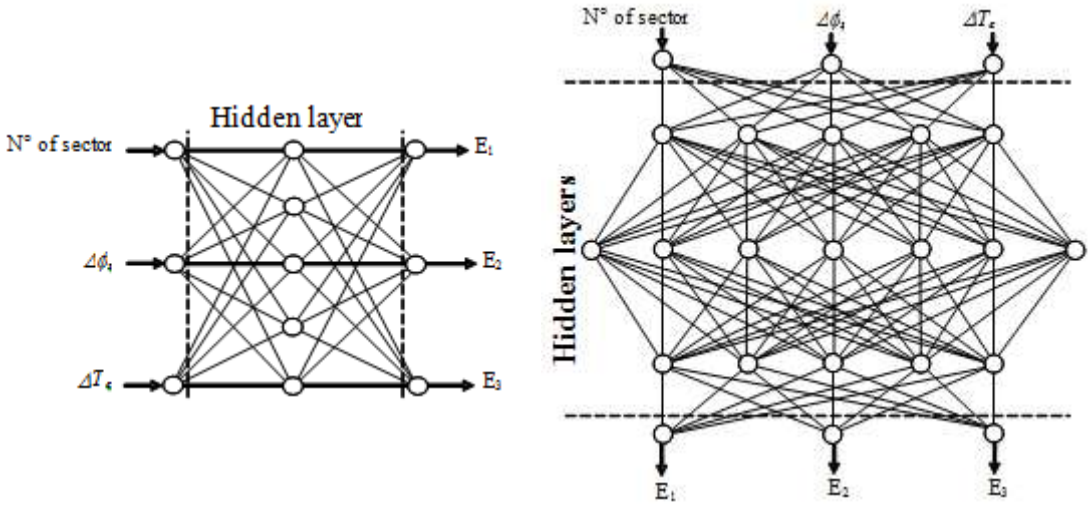


Figure 5. Neural switching tables **s**tructure of the two inverters respectively.

RESULTS D E SIMULATION

The step of sampling is worth 100(µs) during all simulations.

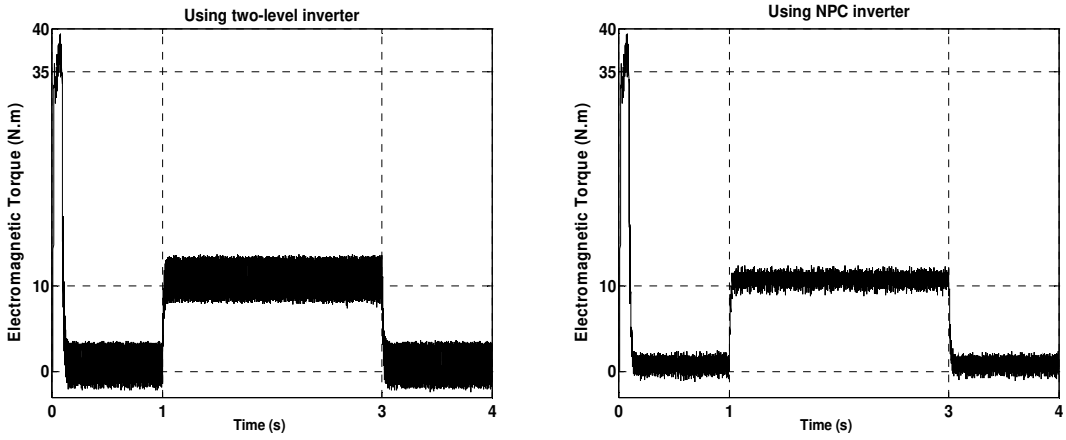


Figure 6. Electromagnetic Torque ofthe IM controlled by neural DTC.

Figure 6shows the variation of the electromagnetic torque to the loadless starting followed by an application of a load of 10N.m between 1 and 3s.

According to this figure, the electromagnetic torque follows its reference suitably and in more one can clearly note the reduction of the torque ripples when using the *NPC* inverter. Indeed the torque oscillates in a band of 5,95N.m for the two-level inverter and a band of 3.70 N.m for the *NPC*, therefore the use of *NPC* can reduce 37.79% of the torque ripples.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

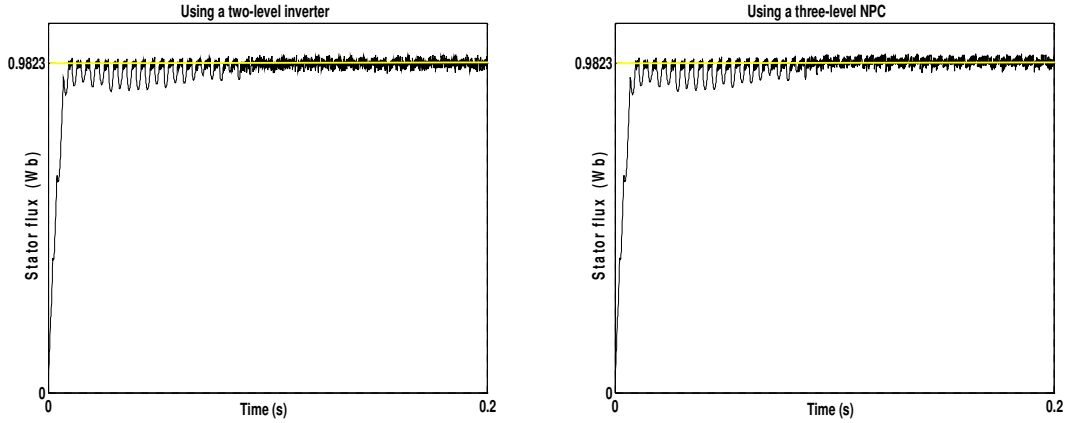


Figure 7. Stator flux of the IM controlled by neural DTC in the two cases of inverters.

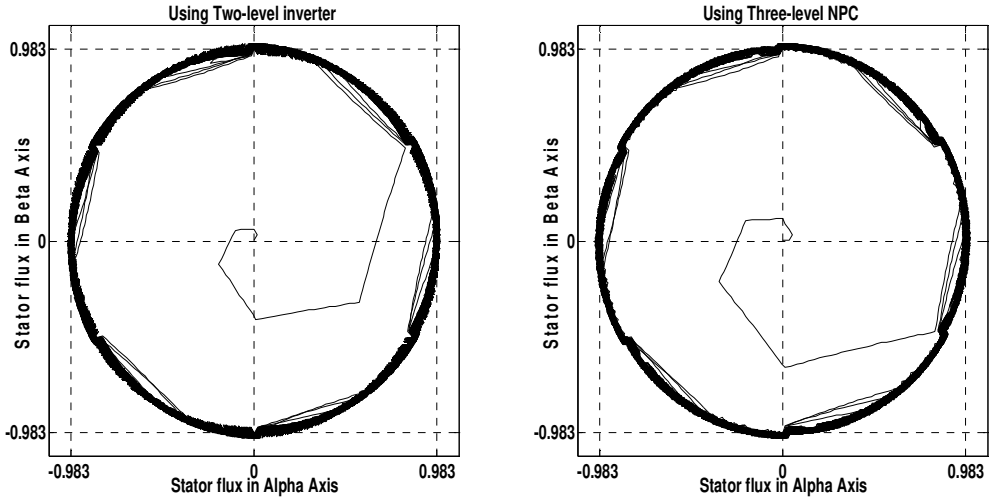


Figure8. Stator flux of the IM controlled by neural DTC in the plane (αβ).

Figure 7 shows that stator flux is not influenced by the variation of the instruction of the torque. Moreover the representation of flux in the plan (α, β) illustrated by figures 8, shows that the stator flux of *the IM* supplied with inverter *NPC* quickly reaches its instruction compared to the case of the two-level inverter.

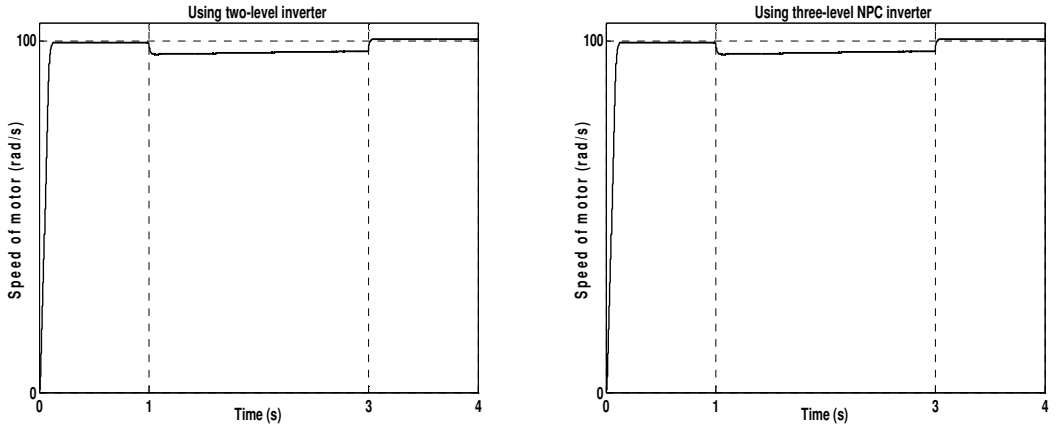


Figure 9. Speed of IM in the two cases of inverters.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

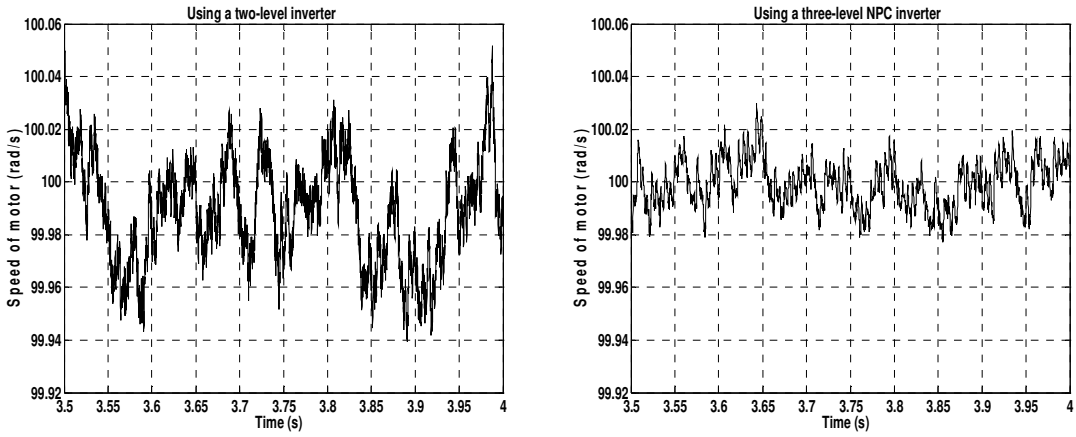


Figure10. Zoom of graph of speed.

Figure 9 illustrates the evolution speed of theIM. A loop speed using a traditional PI controller was introduced in order to control the speed of the *IM* which quickly joined its value of reference at the end of 0.15(s), which can justify the good choice of thePI.

The rate of speed ripplesis about 0,1% in the case of the two-level inverter (figure 10), and 0,04% in the case of *NPC* inverter, translating a reduction of more than 50% of the ripples.

CONCLUSION

To control the stator flux and the electromagnetic torque of *IM* by *DTC*, two neural structures were proposed, the first corresponds to use an inverter of two levels and the second corresponds to a use an NPC inverter of three levels. We can conclude that the use of the neural selector makes useless the establishment of an algorithm of bulky selection and gives satisfactory results and that the using of an*NPC*of three levels minimizes in a significant way the electromagnetic torque and flux ripples what is beneficial to reinforce the robustness of the *DTC* technique.

BIBLIOGRAPHY

Antoni Arias P., «Direct Torque Control of Induction Motors», In. Conf. Rec. JCEE01, pp. 35-38, 2001.

Azab M. A. M., Estudio y realizationdel control directo del par (DTC) para accionamientos de motores de induccion con inversores de diferentestopologias, Thèse de doctorat, Université de Cataluna, Espagne 2002.

Bellini A., Bifaretti S., Costantini S., «A DTC Technique for Induction Motor Traction Drivers with NPC Inverters», SPEEDAM 2002, Ravello (Italy), June 2002.

Bose B. K., «High Performance Control of Induction Motor Drives», IEEE, IES Newsletter, Vol. 45, pp. 7-11, Sept. 1998.

Caron J.-P., Hautier J.-P., Modélisation et Commande de la Machine Asynchrone, Édition TECHNIP, Paris 1995.

De Barros J.-C., Application de la logique Floue à la Commande Optimale du Moteur Asynchrone, Thèse de doctorat, Université AIX-MARSEILLE III, France, 2003.

Guy G., Guy C., Actionneurs Électriques, Principes Modèles Commande, Édition Eyrolles, 2000.

Idris N.R.N., Yatim A.H.M., «Reduced Torque Ripple and Constant Torque Switching Frequency Strategy for Direct Torque Control of Induction Machine», in Conf. Rec. IEEE, pp. 154-161, 2000.

Kadri F., Développement d'une commande intelligente d'un moteur à induction alimenté par onduleur de tension PWM, Thèse de magister, Université de Batna, 2002.

Kang Jun-Koo, Seung-Ki Sul, «Torque Ripple Minimization Strategy for Direct TorqueControl of Induction Motor», in Conf. Rec. IEEE-IAS, Vol.1, pp. 438-443, 1998.

Messaïfi I., Berkouk El M., Saadia N., «Ripple Reduction in DTC Drives by Using a Three-Level NPC VSI», Electronics, Circuits and Systems, ICECS 2007, 14th IEEE International Conference on Volume, Issue, pp.1179 – 1182, 11-14 Dec. 2007

Mokhtari B., Implantation de la DTFC par des techniques de l'intelligence artificielle neuronale et neuro floue : Application à la machine asynchrone alimentée par des onduleurs de tension à deux et à trois niveaux, Mémoire de Magister, Université de Batna, 2004.

Orille A. L., Sowilam G. M. A., «Application of Neural Networks for Direct Torque Control», Computers & Industrial Engineering 37, pp. 391-394, 1999.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Roboam X., De Fornel B., Pietrzak-David M., Lois de commande directe de couple du moteur asynchrone, chapitre 6, Modélisation Contrôle Vectoriel et DTC, commande des moteurs asynchrones, Vol.1, Édition Hermès Science Europe 2000.

Roy D., Le moteur asynchrone et son alimentation, chapitre 4, Modélisation Contrôle Vectoriel et DTC, commande des moteurs asynchrones, Vol.1, Édition Hermès Science Europe 2000.

Shi K. L., Chan T. F., Wong Y. K., Ho S. L, «Direct Self-control of Induction Motor Based on Neural Network» , IEEE Transactions on Industry Applications, Vol. 37, No. 5, pp.1290-1298, September 2001.

Trounce J. C., Round S. D., Duke R. M., «Comparison by simulation of three-level induction motor Torque control schemes for electric vehicle applications», in Proc. of International Power Engineering Conference, Singapore, Vol. 1, pp. 294-299, May 2001.

Victor P., «Three-Level Inverters with Direct Torque Control», in Conf. Rec. IEEE-IAS, Vol.3, pp. 1368-1374, 2000.

APPENDIX

IM parameters valuesused in study

Parameter	Symbol	Value (S.I)
Frequency	f	50
Power	P_n	1500
Supply voltage	V_n	220/380
Current	I_n	6,31/3,64
Rotor Speed	Ω_n	154,98
Number of pole pairs	p	2
Stator resistance	R_s	4,850
Rotor resistance	r_r	3,805
Stator inductance	L_s	0,274
Rotor inductance	L_r	0,274
Mutual inductance	m	0,258
Inertia	J	0,031
Coefficient of frictions	f_r	0,008

Table.3 *Parameters of the IM controlled by DTC*

***PI*regulator gains**

$K_p = 2.94$ and $K_i = 0.63$.

***Neurons Networks* Parameters**

- *Case of two-level inverter*:

  -Biais of each of the three layers:

  Input layer : [14.6219 ; 5.9496 ; 0.094096];
  Hidden layer : [14.0574 ; 9.3557 ; 1.4725 ; -7.4061 ; 0.34278];
  Output layer : [1.7182 ; -0.75153 ; 0.97664].

  -Weights of each of the three layers:

  Input layer: [1.8546 -14.5798 -11.5387 ; 1.3585 -4.851 -2.6733 ; -0.084915 -0.084759 -0.33885].
  Hiddenlayer :[-1.2924 -10.2199.6979 ; -13.7646 0.73198 -9.575 ; -0.3257 0.4145 5.0498 ; 0.75884 -0.069159 -13.3011; -0.50356 0.89433 4.8061].
  Output layer:[3.6675 -5.7771 -19.2539 -2.25468.1333; -7.0899 9.9759 28.9208 2.1064 -9.1582 ; 4.4823 -5.8389 -14.576 -0.14722 2.9839].

- *Case of three-level NPCinverter*:

  –Biaisof each of five layers (which 2,3 and 4 are hidden layers):

  Input layer :[1.6782 ; 0.47977 ; 1.5732];
  Hidden layer 1: [1.0322 ; -0.89839 ; 0.78057 ; 1.7318; 0.48304] ;
  Hidden layer 2: [1.5153 ; 4.8423 ; 0.052137 ; -0.83111; -3.9359 ; -1.8006 ; -3.2337] ;
  Hidden layer 3: [-2.5774; -4.474 ; -0.29822 ; 0.071783 ; -0.74308] ;
  Output layer:[0.97979 ; 1.466 ; -1.5263].

  –Weights of each layer

  Input layer : [-0.55151 0.19062 -0.30495 ; -0.12014 0.24642 0.049504 ; -0.42928 0.44691 -0.075663];
  Hidden layer 1:[-1.7896 2.4224 0.22471 ; 4.6222 3.0861 2.4548 ; 2.3176 7.2325 -5.1189 ; 0.64206 4.7546 1.4172; 4.2568 -2.7232 -2.651];
  Hidden layer 2: [-1.0461 -0.78383 -4.5799 2.1363 -0.97904; -0.62565 -0.036896 -1.2463 -3.0195 1.0172; 0.32425 -0.90973 4.4238 -1.5778 3.8009 ; -2.9923 0.20497 2.7831 0.89851 -0.47786 ; 1.8794 1.2824 4.6209 -0.84457 0.18436 ; 3.654 3.6796 -0.30083 -1.7689 2.0615 ;-0.66195 -0.84783 1.84 -0.4334 -2.8773];

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Hidden layer 3: [-0.5784 0.28865 -5.1978 -5.7275 -3.7784 4.7879 2.0639; -0.59632 -0.53763 0.58324 1.4121 2.4545 -5.1438 -2.7502 ; -0.51303 1.6049 4.0249 -3.9019 -2.1804 -0.41055 0.80404 ; 3.1881 2.7039 2.0216 -1.9963 2.6942 -1.2894 1.105 ; -0.20602 -0.72962 -0.043042 -0.38303 0.086668 0.18923 -0.74204];

Output layer: [-1.0104 -0.021011 -0.017375 0.028466 0.0094751 ; -0.12059 -0.38566 -0.5247 3.2913 4.9681 ; -0.091118 -2.5614 -3.9485 4.9243 -0.089153].

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

CONVECTION MHD AUTOUR D'UNE PLAQUE EN MOUVEMENT DANS UN MILIEU POREUX AVEC EFFET HALL ET RÉACTION CHIMIQUE

Zohra BENHARKAT
Docteur, Faculté de Technologie, Université de Médéa, Algérie, e-mail: zohrabenharkat1@gmail.com

Résumé:
Le problème de la convection MHD stable thermique et massique induite par effet Hall d'un courant de fluide incompressible, visqueux et rotatif produisant des forces de Coriolis autour une plaque verticale semi-infinie se déplaçant avec une vitesse constante à travers un milieu poreux en présence d'une réaction chimique du premier ordre a été étudié. Les équations de similarité sont résolues numériquement en employant la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4. Les profils de vitesse, de température et de concentration sont discutés suivant la dépendance du paramètre magnétique M, du paramètre de Coriolis ξ, du paramètre de perméabilité K et du paramètre de réaction chimique γ. Toutes les vitesses diminuent avec l'augmentation de ces paramétres sauf la vitesse axiale qui augmente et seulement près de la plaque avec l'augmentation du paramètre magnétique, tandis que la vitesse transversale augmente avec le paramètre de perméabilité. Les profils de température et de concentration augmentent avec l'augmentation du paramètre de Coriolis, mais la température augmente et la concentration diminue quand le paramètre de perméabilité augmente.

Mots Clés: Réaction chimique, Force de Coriolis, Effet Hall, Magnétohydrodynamique, Milieu poreux.

Introduction:

Beaucoup d'écoulements qui existent dans la technologie et même dans la nature, sont électriquement conducteurs où les forces électromagnétiques dans ces écoulements peuvent être du même ordre, ou même plus grand que, les forces hydrodynamiques. Ce genre d'écoulements est appelé magnétohydrodynamique (MHD). Les domaines d'applications de la MHD sont nombreux, que ce soit dans la nature ou dans l'industrie, où les phénomènes combinés de transfert thermique et de masse sont associés à des courants très importants de Hall, des effets de rotation ou par des réactions chimiques. Cela concerne aussi bien la géophysique, la géothermique, l'océanographie, l'aéronautique que la métallurgie [1, 2]. Beaucoup d'investigations sur la convection MHD avec transfert de chaleur et de masse ont été publiés où les effets de courants de Hall ne sont pas considérés [2, 3-5]. La littérature présente quelques travaux liés au problème de la convection MHD avec un transfert de masse induite par effet de Hall en milieu fluide ou en milieu poreux, avec ou sans réaction chimique, pour une plaque verticale fixe, en mouvement ou en rotation [6-11]. Pourtant, les domaines d'applications de ce phénomène sont nombreux, On peut citer comme exemples: l'utilisation des gaz faiblement ionisés par exemple le vol spatial et la recherche de la fusion nucléaire, l'application des plasmas ou des métaux liquides (mercure, métaux alcalins fondus), les

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

travaux d'étude faits dans les milieux souterrains contenant des éléments radioactifs, les processus de séchage en génie chimique, etc. [1, 2]

Problematic:

La littérature présente quelques travaux liés au problème de la convection MHD induite par effet Hall au voisinage d'une plaque verticale semi-infinie se déplaçant avec une vitesse constante. Par contre, l'interaction de cet effet avec un transfert de chaleur et de masse à travers milieu poreux en présence d'une réaction chimique dans un écoulement en rotation où la force de Coriolis a une influence significative sur la dynamique de fluide est peu étudiée. Le mouvement est ascendant et on se propose d'étudier les effets de transfert thermique et de masse par convection sur le comportement global de ce solide dans une situation où le champ magnétique appliqué est uniforme avec une densité constante.

Le but de ce travail est d'étudier les effets du champ magnétique, de la force de Coriolis, du perméabilité et de la réaction chimique dans une configuration de convection stable sur une plaque verticale semi-infinie se déplaçant avec une vitesse constante dans un courant de gaz ionisé en rotation à travers un milieu poreux, lors de transfert thermique et de masse combines, en tenant compte les effets d'une réaction chimique du premier ordre. En utilisant les transformations de similarité, les équations gouvernantes régissant le phénomène, de type équations aux dérivées partielles non linéaires, avec les conditions aux limites sont transformées à un système d'équations différentielles ordinaires, non linéaires avec les conditions aux limites appropriées. Les équations de similarité sont résolues numériquement en utilisant la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4. Les résultats numériques obtenus donnent un aperçu général sur les champs de vitesse, de température et de concentration. Ces résultats ont démontrés l'importance des effets du champ magnétique, de la force de Coriolis du perméabilité et du réaction chimique sur la vitesse du courant et sur les transferts de chaleur et d'espèce.

Modèle mathématique:

La configuration géométrique de notre écoulement est montrée dans la Fig. 1. Nous considérons le transfert de chaleur et de masse en convection naturelle stable sous l'effet d'une réaction chimique homogène de premier ordre à travers un milieu poreux au voisinage d'une plaque verticale semi infinie. Cette plaque se déplace avec une vitesse constante U_1 dans la direction- z dans un gaz ionisé visqueux et incompressible qui tourne avec une vitesse angulaire constante Ω autour l'axe-y. La vitesse de courant libre U_2 est parallèle à l'axe-z. La température et la concentration d'espèces à la paroi de la plaque sont T_w ($\neq T_\infty$) et C_w ($\neq C_\infty$), où T_∞ et C_∞ sont la température et la concentration d'espèces du courant libre. Un fort champ magnétique uniforme et constant B_0 est appliqué perpendiculairement à la plaque. Donc, l'écoulement est caractérisé par un très petit nombre de Reynolds magnétique de sorte que le champ magnétique induit est négligeable devant celui qui est imposé [12].

Afin de simplifier la formulation du modèle mathématique, nous allons considérer les approximations suivantes:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

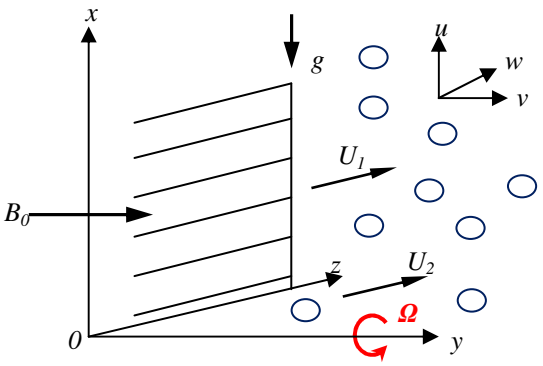


Fig1. Modèle physique

Il n'y a aucun champ électrique appliqué, $E=0$. La pression thermoélectrique et le glissement d'ions et les dissipations visqueuse et électrique sont négligeables. La fréquence de collision électron-atome est assumée pour être relativement grand, afin que l'effet Hall ne puisse pas être négligé. Les courants de Hall donnent l'élévation de force dans la direction z, qui induit un écoulement opposé dans cette direction et d'où, l'écoulement devient à trois dimensions. Nous supposons qu'il n'y a pas de variation de quantités d'écoulement et du transfert de chaleur dans la direction z. Ainsi, nous considérons que la plaque est électriquement non-conductrice et par conséquent la densité de courant électrique $j_y=0$.

En utilisant les hypothèses simplificatrices précédentes, le modèle de Darcy et l'approximation de Boussinesq, on obtient:

$$\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}=0 \tag{1}$$

$$u\frac{\partial u}{\partial x}+v\frac{\partial u}{\partial y}+2\Omega w=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x}+\nu\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}+g\beta(T-T_\infty)+g\beta^*(C-C_\infty)-\left(\frac{\sigma B_0^2}{\rho(1+m^2)}\right)(u+mw)-\frac{\nu}{k_p}u \tag{2}$$

$$u\frac{\partial w}{\partial x}+v\frac{\partial w}{\partial y}-2\Omega u=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial z}+\nu\frac{\partial^2 w}{\partial y^2}-\left(\frac{\sigma B_0^2}{\rho(1+m^2)}\right)(w-mu)-\frac{\nu}{k_p}w \tag{3}$$

$$u\frac{\partial T}{\partial x}+v\frac{\partial T}{\partial y}=\left(\frac{k}{\rho C_p}\right)\frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \tag{4}$$

$$u\frac{\partial C}{\partial x}+v\frac{\partial C}{\partial y}=D\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}-R_r(C-C_\infty) \tag{5}$$

où ρ est la densité de fluide, ν est la viscosité cinématique de fluide, β et β^* sont respectivement les coefficients d'expansion thermique et de concentration, c_p est la chaleur spécifique à pression constante, D est le coefficient de diffusion d'espèces, k est la

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

conductivité thermique, k_p est la perméabilité du milieu poreux, m est le paramètre de Hall, R_r est le taux de réaction chimique et p est la pression.

On impose les conditions aux limites appropriées pour les Eqs. (1-5) comme suit,

$$u = 0,\ v = 0,\ w = U_1,\ T = T_w,\ C = C_w \qquad \text{à}\ \ y = 0$$
$$u = 0,\ w = U_2,\ T = T_\infty,\ C = C_\infty \qquad \text{quant}\ \ y \to \infty \tag{7}$$

D'après [13], un équilibre se produit entre les gradients de pression suivant les directions x et z, et les forces de Lorentz et de Coriolis loin de la plaque. Cet équilibre est décrit par les équations:

$$-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial x} = 2\Omega U_2 + \left(\frac{\sigma B_0^2}{\rho(1+m^2)}\right) m U_2$$
$$-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p}{\partial z} = \left(\frac{\sigma B_0^2}{\rho(1+m^2)}\right) U_2 \tag{8}$$

Les variables de similarité utilisées sont exprimées par les relations suivantes:

$$\eta = \sqrt{\frac{\Omega}{\nu}}y, \quad \psi = \sqrt{\Omega\nu}x f(\eta), \quad w = \Omega x h(\eta), \quad \theta(\eta) = \frac{(T-T_\infty)}{(T_w-T_\infty)}, \quad \phi(\eta) = \frac{(C-C_\infty)}{(C_w-C_\infty)},$$
$$\xi = \frac{\Omega x}{U}, \quad U = U_1 + U_2, \quad \lambda = \frac{U_1}{U} \tag{9}$$

où $f(\eta)$, $h(\eta)$, $\theta(\eta)$ et $\phi(\eta)$ sont les fonctions de similarité qui représentent respectivement les composantes de vitesse, la température T et la concentration C. λ est la vitesse de paroi, ξ est la force de Coriolis et $\psi(x, y)$ est la fonction du courant relative aux composantes de vitesse [13]. En utilisant les relations exprimées par (9), on obtient:

$$u = \Omega x f'(\eta), \quad v = -\sqrt{\Omega\nu} f(\eta) \tag{10}$$

Introduisant les relations exprimées par le groupe (8), (9) et (10) dans les Eqs. (1-5), nous obtenons le système d'équations différentielles ordinaires non linéaires suivant:

$$f''' - f'^2 + ff'' - 2h + Gr\ \theta + Gc\ \phi - \frac{M}{(1+m^2)}\left[f' + m\left(h + \frac{(\lambda-1)}{\xi}\right)\right] + \frac{2(1-\lambda)}{\xi} - K\ f' = 0 \tag{11}$$

$$h'' + fh' - f'h + 2f' - \frac{M}{(1+m^2)}\left[h - mf' + \frac{(\lambda-1)}{\xi}\right] - K\ h = 0 \tag{12}$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$\theta'' + Pr\, f\, \theta' = 0 \qquad (13)$$

$$\phi'' + Sc\, f\, \phi' - \gamma\, Sc\, \phi = 0 \qquad (14)$$

où $M=\sigma B_0^2/\rho\Omega$ est le paramètre magnétique, $Gr=g\beta(T_w-T_\infty)/\Omega^2 x$ est le nombre de Grashof dû aux différences de température, $Gc=g\beta^*(C_w-C_\infty)/\Omega^2 x$ est le nombre de Grashof massique, $Pr=\rho\nu c_p/k$ est le nombre de Prandtl, $Sc=\nu/D$ est le nombre de Schmidt, $K=\nu/k_p\Omega$ est le paramètre de perméabilité et $\gamma=R_r/\Omega$ est le paramètre de la réaction chimique.

Les conditions aux limites de similarité sont:

$$\begin{aligned} &f' = 0,\ f = 0,\ h = \frac{\lambda}{\xi},\ \theta = 1,\ \phi = 1 \qquad \text{à } \eta = 0 \\ &f' = 0,\ h = \frac{1-\lambda}{\xi},\ \theta = 0,\ \phi = 0 \qquad \text{quand } \eta \longrightarrow \infty \end{aligned} \qquad (15)$$

Results and discussions:

Les Eqs. (11-14) avec les conditions aux limites (15) sont résolus numériquement avec la méthode de Runge-Kutta d'ordre 4. Les résultats numériques sont présentés graphiquement. Les Figs. 2-17 présentent les profils de vitesses transversale f' et axiale h, de température θ et de concentration ϕ pour λ= 0.25, Gr=Gc=0.5, Pr=0.71, Sc=0.22 et plusieurs valeurs de M, ξ, K et γ.

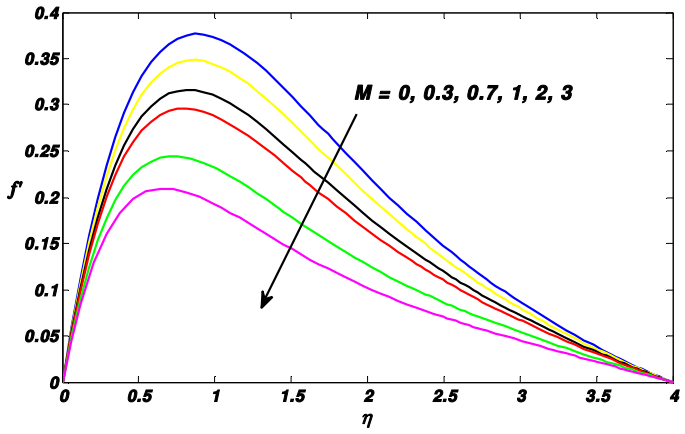


Fig2. Effet de M sur les profils de u-vitesse pour m=0.5, ξ=1, K=0.1, γ=0.5.

Dans la Fig. 2, Nous remarquons que la vitesse transversale f' diminue progressivement avec l'augmentation de paramètre magnétique M. Sur la Fig. 3, une diminution de la vitesse axiale h est observée loin de la plaque quand le paramètre M augmente. Cette diminution des vitesses s'explique par le fait que l'effet essentiel du champ magnétique est d'exercer une force électromagnétique en rotation accélérée, appelée la force de Lorentz, qui s'oppose au mouvement du fluide. Cette force cause la réduction de la vitesse du fluide dans la couche limite et par conséquent, elle réduit l'intensité de la convection résultant en un transfert de chaleur et de masse moins important dans l'écoulement et cela paraît dans l'augmentation de

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

la température θ et de la concentration ϕ du fluide, tel qu'indiqué par les Figs. 4 et 5 respectivement.

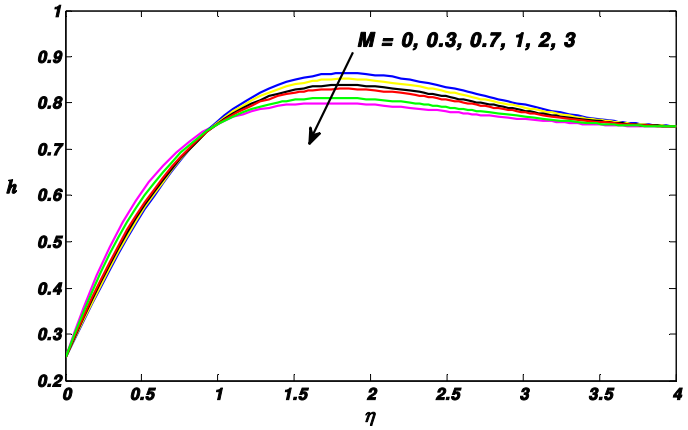


Fig3. Effet de M sur les profils de w-vitesse pour m=0.5, ξ=1, K=0.1, γ=0.5.

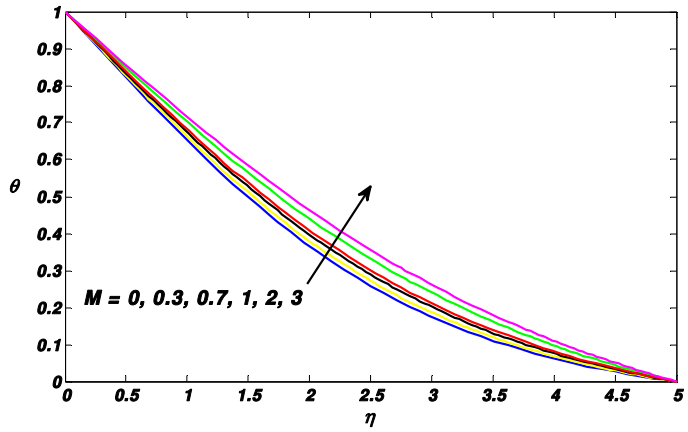


Fig4. Effet de M sur les profils de température pour m=0.5, ξ=1, K=0.1, γ=0.5.

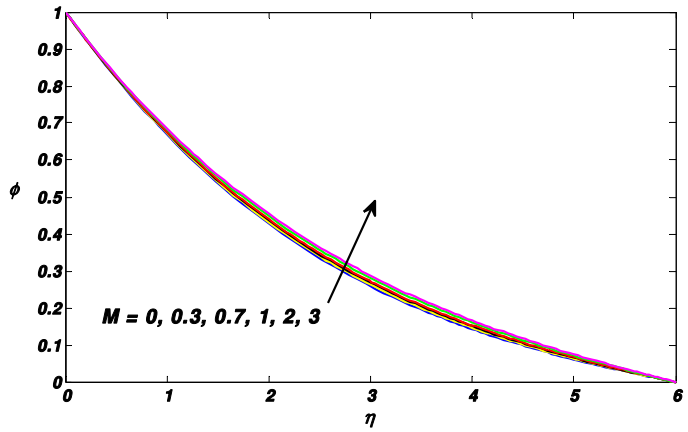


Fig5. Effet de M sur les profils de concentration pour m=0.5, λ=0.25, ξ=1, K=0.1, γ=0.5.

L'effet du paramètre de la force de Coriolis ξ sur les profils de f', h, θ et ϕ sont illustrés sur les Figs. 6-9, respectivement. De ces courbes, on peut noter que l'augmentation du ξ tend

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

à diminuer les vitesses f' et h, mais ceci tend à augmenter les profils de θ et de ϕ. Cela montre le fait que l'effet du paramètre ξ est de réduire le transfert de chaleur et de masse.

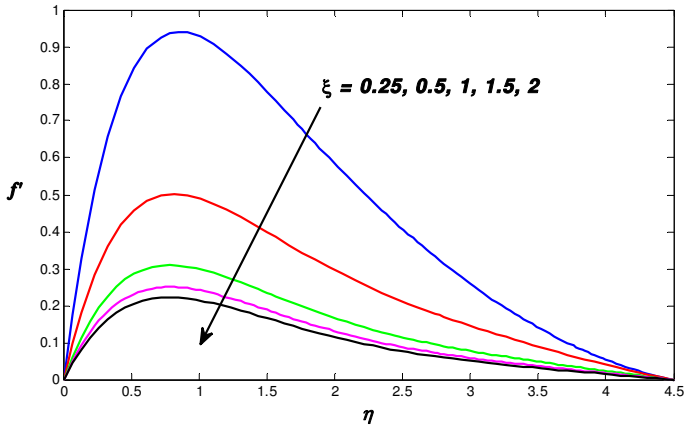


Fig6. Effet de ξ sur les profils de u-vitesse pour M=m=1, K=0.1, γ=0.5.

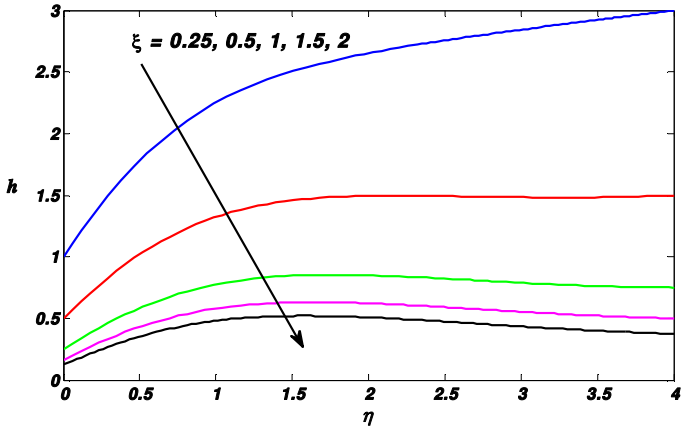


Fig7. Effet de ξ sur les profils de w-vitesse pour M=m=1, K=0.1, γ=0.5.

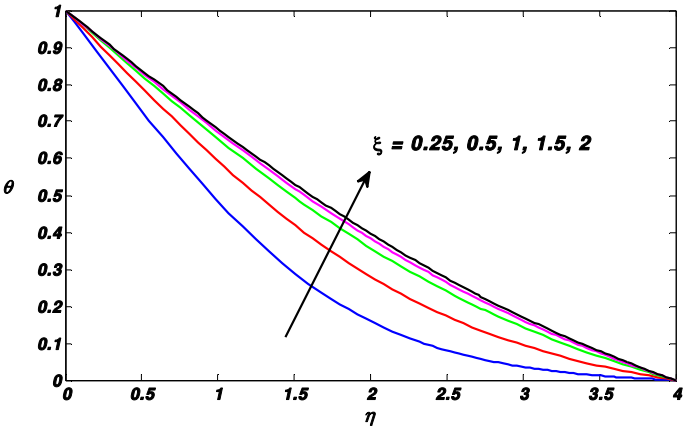


Fig8. Effet de ξ sur les profils de température pour M=m=1, K=0.1, γ=0.5.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

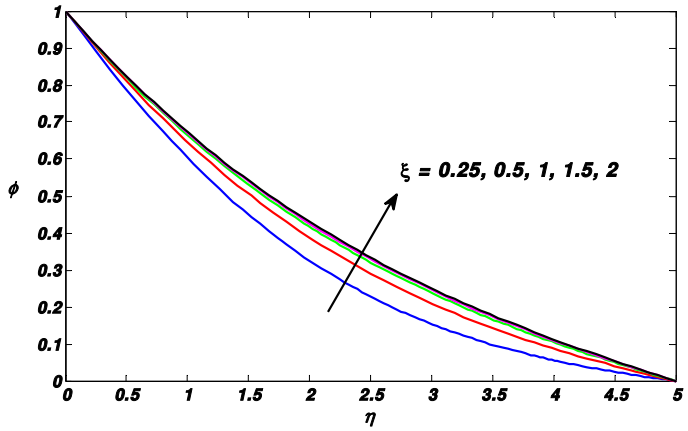


Fig9. Effet de ξ sur les profils de concentration pour M=m=1, K=0.1, γ=0.5.

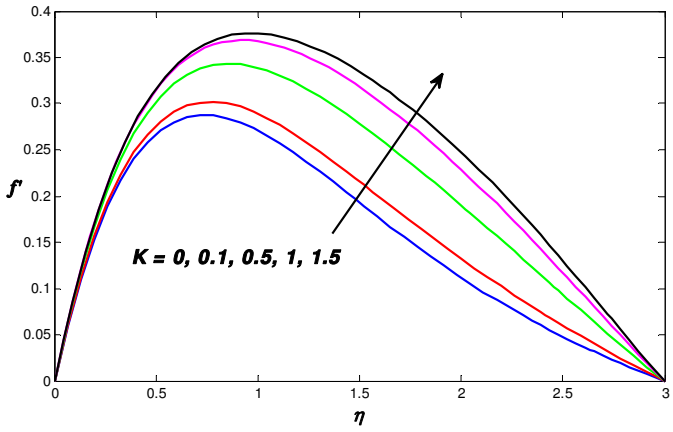


Fig10. Effet de K sur les profils de u-vitesse pour M=m=ξ=1, λ=0.25, γ=0.5.

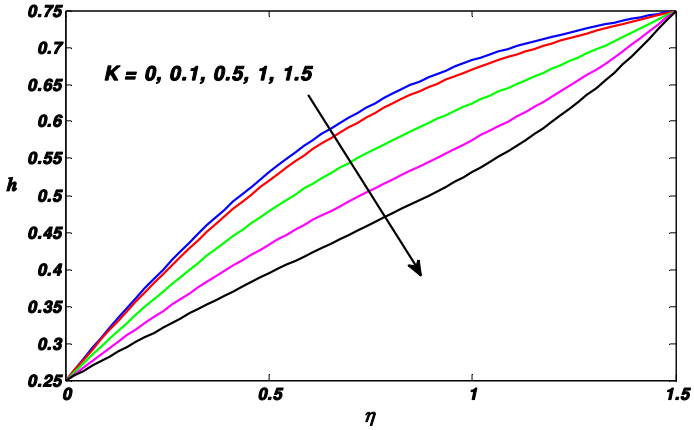


Fig11. Effet de K sur les profils de w-vitesse pour M=m=ξ=1, λ=0.25, γ=0.5.

L'influence du paramètre de perméabilité K est présentés dans les Figs. 10-13. L'augmentation des valeurs de K tend à augmenter la vitesse f' mais ceci tend à diminuer la vitesse h, la température et la concentration. L'augmentation de f' est due à la diminution du volume de particules solides ce qui réduit la résistance à l'écoulement et l'échange de chaleur par conduction thermique. Ceci sert à intensifier les mouvements de l'écoulement et diminuer

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

la température et la concentration de fluide. Pour le cas de l'écoulement axiale, la diminution de la vitesse *h* est causé par l'orientation de l'écoulement par rapport au milieu poreux.

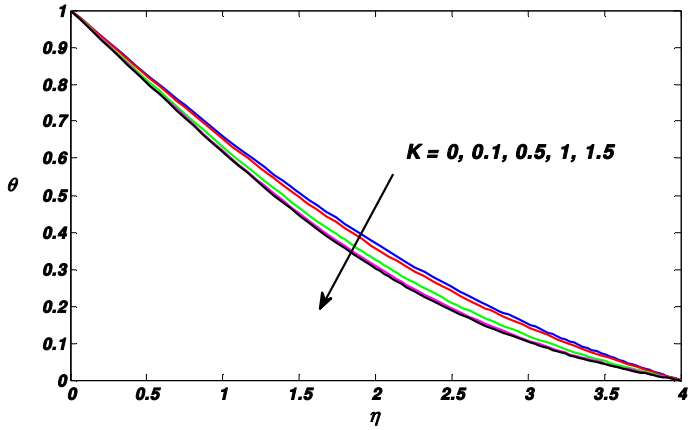


Fig 12. Effet de *K* sur les profils de température pour $M=m=\xi=1$, $\lambda=0.25$, $\gamma=0.5$.

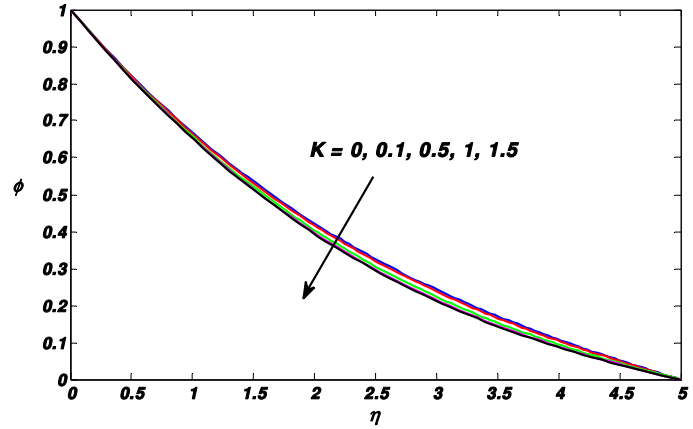


Fig13. Effet de *K* sur les profils de concentration pour $M=m=\xi=1$, $\lambda=0.25$, $\gamma=0.5$.

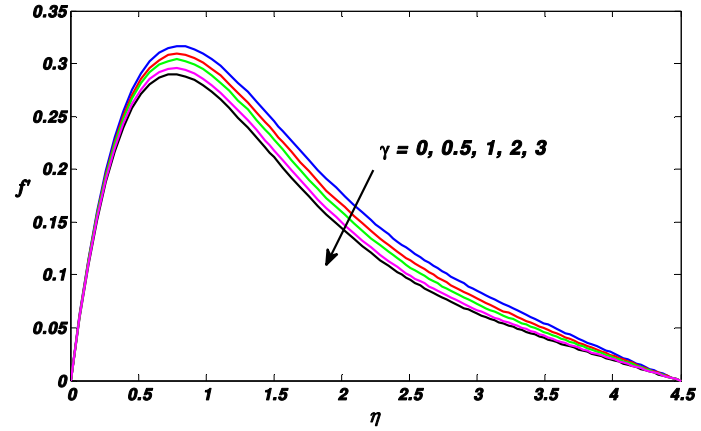


Fig14. Effet de γ sur les profils de *u*-vitesse pour $M=m=\xi=1$, $\lambda=0.25$, $K=0.1$.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

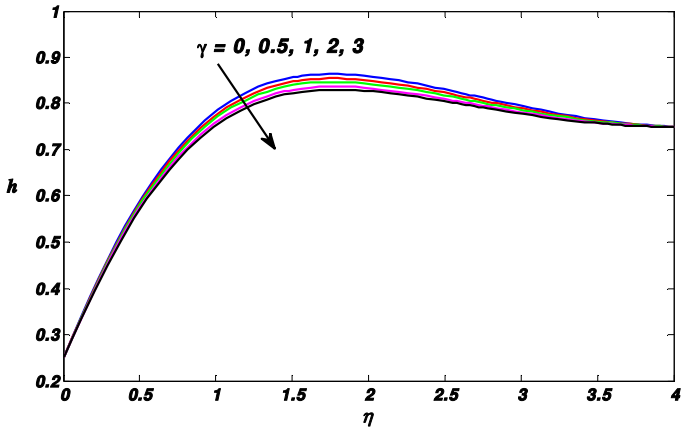


Fig15. Effet de γ sur les profils de w-vitesse pour M=m=ξ=1, λ=0.25, K=0.1.

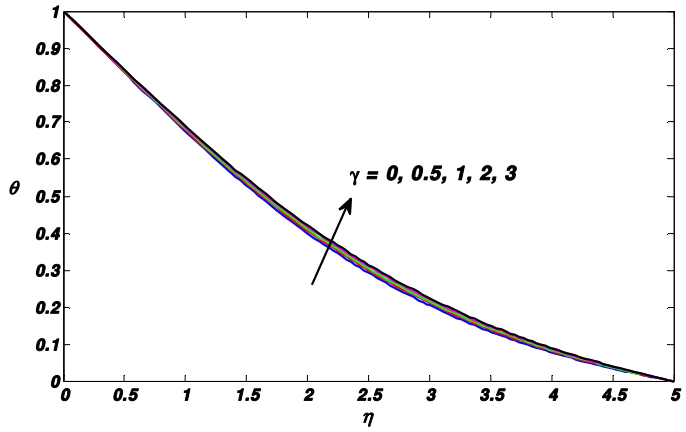


Fig16. Effet de γ sur les profils de température pour M=m=ξ=1, λ=0.25, K=0.1.

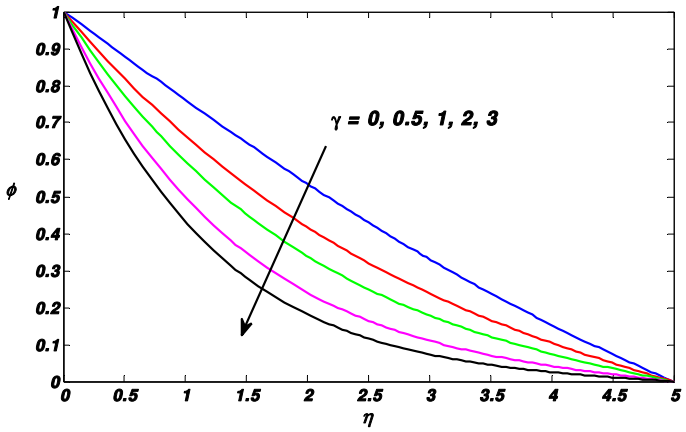


Fig17. Effet de γ sur les profils de concentration pour M=m=ξ=1, λ=0.25, K=0.1.

Sur les Figs. 14 et 15, nous remarquons que l'effet du γ était de réduire les vitesses transversale f' et axiale h. Donc, nous pouvons dire que l'effet de la réaction chimique est d'augmenter la consommation de l'espèce chimique ce qui diminue le champ de concentration (Fig. 17). Ceci permet de réduire les effets de flottabilité résultant aux gradients de concentration qui cause un écoulement retardé. En outre, la Fig. 16 montre que la température est intensifiée avec l'augmentation de γ. Pour ce cas, nous considérons une

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

réaction destructive (endothermique) dont le paramètre de la réaction chimique est positive (γ>0). La réduction de la vitesse du fluide conduit donc à la réduction de l'intensité du transfert thermique à travers le fluide ce qui paraît dans l'augmentation de la température. Donc, l'effet de la réaction chimique était de réduire l'intensité du transfert thermique et d'augmenter l'intensité du transfert massique.

Conclusions:

Le problème de la convection MHD stable thermique et massique d'un courant de gaz ionize rotatif autour une plaque verticale semi-infinie se déplaçant avec une vitesse constante dans un milieu poreux avec effet Hall et réaction chimique du premier ordre et a été étudié. Les résultats numériques peuvent être résumés comme suit:

L'augmentation des paramètres magnétique et de la force de Coriolis tend à ralentir les vitesses transversale et axiale et à augmenter la température et la concentration.

L'augmentation du paramètre de perméabilité tend à augmenter la vitesse transversale et à diminuer la vitesse axiale, la température et la concentration.

L'augmentation du paramètre de la réaction chimique tend à réduire les vitesses transversale et axiale, mais ceci tend à augmenter la température et à diminuer la concentration.

References:

[1] **Narayana, P.V. S., B. Venkateswarlu, S. Venkataramana** (2013), *Effects of Hall current and radiation absorption on MHD micropolar fluid in a rotating system*, Ain Shams Engineering Journal **4(4):** 843-854.

[2] **Ibrahim, S.M., K. Suneetha** (2016), *Heat source and chemical effects on MHD convection flow embedded in a porous medium with Soret*, viscous and Joules dissipation, Ain Shams Engineering Journal **7(2):** 811-818.

[3] **Chamkha, A.J.** (2004), *Unsteady MHD convective heat and mass transfer past a semi-infinite vertical permeable moving plate with heat absorption*, International Journal of Engineering Science **42(2):** 217-230.

[4] **Ibrahim, F.S., A.M. Elaiw, A. A. Bakr** (2008), *Effect of the chemical reaction and radiation absorption on the unsteady MHD free convection flow past a semi infinite vertical permeable moving plate with heat source and suction,* Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation **13(6):** 1056-1066.

[5] **Bakr, A.A.** (2011), *Effects of chemical reaction on MHD free convection and mass transfer flow of a micropolar fluid with oscillatory plate velocity and constant heat source in a rotating frame of reference*, Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation **16(2):** 698-710.

[6] **Aboeldahab, E.M., E.M.E. Elbarbary** (2001), *Hall current effect on magnetohydrodynamic free-convection flow past a semi-infinite vertical plate with mass transfer*, International Journal of Engineering Science **39(14):** 1641-1652.

[7] **Megahed, A.A., S.R. Komy, A.A. Afify** (2003), *Similarity analysis in magnetohydro-dynamics: Hall effects on free convection flow and mass transfer past a semi-infinite vertical flat plate*, International Journal of Nonlinear Mechanics **38:** 513-520.

[8] **Kinyanjui, M., J.K. Kwanza, S.M. Uppal** (2001), *Magnetohydrodynamic free convection heat and mass transfer of a heat generating fluid past an impulsively started infinite vertical porous plate with Hall current and radiation absorption*, Energy Conversion and Management **42(8):** 917-931.

[9] **Salem, A. M., M. Abd El-Aziz** (2008), *Effect of Hall currents and chemical reaction on hydro-magnetic flow of a stretching vertical surface with internal heat generation/absorption*, Appl Math Model **32:** 1236-1254.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

[10] **Elgazery, N.S.** (2009), *The effects of chemical reaction, Hall and ion-slip currents on MHD flow with temperature dependent viscosity and thermal diffusivity*, Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation **14(4):** 1267-1283.

[11] **Singh, J.K., P. Rohidas, N. Joshi, S.G. Begum** (2017), *Influence of Hall and ion-slip currents on unsteady MHD free convective flow of a rotating fluid past an oscillating vertical plate*, International Journal of Heat and Technology **35(1):** 37-52.

[12] **Takhar, H.S., A.J. Chamkha, G. Nath** (2002), *MHD flow over a moving plate in a rotating fluid with magnetic field, Hall currents and free stream velocity*, International Journal of Engineering Science **40(13):** 1511-1527.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

MODELISATION ANALYTIQUE DE MICRO-CAPTEUR BIOLOGIQUE A EFFET DE CHAMP A BASE DE NANOTUBE DE CARBONE POUR LA DETECTION ENZYMATIQUE DE GLUCOSE

Oussama ZEGGAI
Enseignant, MCA, Département de Tronc Commun, Faculté des Sciences Exactes et Informatique, Université Hassiba BENBOUALI, BP 151, 02000 Chlef, Algérie- Unité de Recherche Matériaux et Énergies Renouvelables, Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, Algérie,
e-mail : o.zeggai@univ-chlef.dz

Mousaab BELARBI
Enseignant, MCB, Département de la Formation Préparatoire en Sciences et Technologies, Laboratoire de Micro et de Nanophysique — LaMiN- École Nationale Polytechnique d'Oran-Maurice Audin, BP 1523, Oran 31000, Algérie, e-mail : moussaab.belarbi@enp-oran.dz

Hadj MOULOUDJ
Enseignant, MAA, Département de Physique, Faculté des Sciences Exactes et Informatique, Université Hassiba BENBOUALI, BP 151, 02000 Chlef, Algérie, Laboratoire de Physique des Particules et Physique Statistique, Ecole Normale Supérieure-Kouba, BP 92, Vieux-Kouba, 16050 Algerie
e-mail : hadj.mouloudj@gmail.com

Amaria OULEDABBES
Enseignante, Professeur, Faculté de médecine, Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, Algérie -Unité de Recherche Matériaux et Énergies Renouvelables, Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen, Algérie,
e-mail : aouldabbes@yahoo.fr

Résumé :
Les nanotubes de carbone (NTCs) occupent une place particulière dans le monde des nanotechnologies. De plus, leur utilisation comme matériau d'électrodes pour la détection biomoléculaire est devenue un thème de recherche de plus en plus prisé ces dernières années. De nombreux groupes partout dans le monde travaillent sur l'exploitation des propriétés électriques des nanotubes de carbone afin de développer des biocapteurs. Pour atteindre ce but, la jonction des dépôts des nanotubes à la surface d'un transducteur ainsi que l'immobilisation des biomolécules sur ces électrodes doivent être stables et reproductibles, afin d'optimiser la conversion par le transducteur du signal biologique en un signal aisément exploitable. Pour cela, avoir une bonne dispersion est une étape cruciale dans la réussite de la réalisation du biocapteur. Différents travaux ont été réalisés afin d'obtenir une bonne dispersion de nanotubes de carbone pour développer des matériaux de haute performance. Dans ce travail, le biocapteur à transistor à effet de champ à base de nanotubes de carbone pour la détection du glucose est modélisé analytiquement. Dans le modèle proposé, la concentration de glucose est présentée en fonction de la tension de grille ; les résultats obtenus montrent que le modèle analytique peut être utilisé avec un capteur de glucose électrochimique pour prédire le comportement du mécanisme de détection dans les biocapteurs.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Mots clés : Nanotube de carbone, Biocapteur, FET, Glucose, Enzyme.

Introduction :

Les nanotubes de carbone (CNT) ont suscité un intérêt considérable dans les applications de biodétection en raison de leurs propriétés électriques, physiques et optiques uniques et le plus important la chimie du carbone est bien connue avec les étapes de fabrication faciles et la sensibilité de surface élevée la rendent plus importante pour les applications biocapteurs. Les NTC fonctionnalisés avec leur taux de transfert d'électron et leurs effets électrocatalytiques rapides sont hautement souhaitables pour les détections biomoléculaires. De plus, les capteurs basés sur des transistors à effet de champ (FET) ont gagné beaucoup d'intérêt en fournissant un moyen d'estimer la concentration d'analyte en mesurant le courant du canal de FET induites par les charges libérées par la voie enzymatique sur la surface de CNT. Ainsi, plusieurs groupes ont exploré les capteurs CNTFET où la grille à l'état solide est remplacée par des molécules organiques adsorbées sur le canal, qui module la conductance du. En outre, certains rapports avaient proposé que les nanotubes de carbone à paroi unique (SWCNT) avec ses propriétés semiconductrices soient un candidat prometteur pour les biocapteurs. Le premier capteur chimique basé sur SWCNT a été proposé par Kong et al. en 2000 pour la détection de gaz et Chen et al. ont été les premiers à immobiliser des protéines sur des SWCNT. Ces protéines et enzymes fonctionnent comme une porte électrostatique sur le canal SWCNT et l'effet de déclenchement module la conductance du canal en améliorant la sensibilité, car il y a un transfert direct d'électrons de l'analyte au CNT, nous proposons un capteur de glucose à base de CNTFET, simple, rapide mais sensible avec petite volume pour la détection de glucose (Wooten M, 2013).

Ici, nous présentons un SWCNTFET biocapteur électrochimique pour la détection du glucose. Les capteurs CNTFET sont étudiés où la tension de grille FET est émulée par les charges induites par l'immobilisation enzymatique adsorbées sur le canal FET pour favoriser un transfert d'électrons efficace. On peut voir sur la figure 1, le CNT est déposé de manière homogène sur un substrat Si / SiO_2 avec un ensemble d'électrodes interdigitées dessus. Le CNT permet d'immobiliser un grand nombre de molécules (glucose), augmentant ainsi le transfert d'électrons entre l'analyte et les NTC et l'augmentation du courant (c'est-à-dire la sensibilité du capteur). L'immobilisation de l'enzyme glucose oxydase sur les SWCNT est montrée là où ces protéines agissaient comme une porte électrostatique sur le canal SWCNT et permettaient le réglage de la conductance du canal. La variation du courant source-drain est mesurée en fonction de la concentration d'analyte pour obtenir la sensibilité du capteur (Derenskyi V, (2014).

Etude théorique de transistor à effet de champ a base de nanotubes de carbone

A partir de leur découverte, grâce à leurs dimensions nanométriques et leurs caractéristiques électriques de type semi-conducteur, des nombreuses équipes scientifiques se sont intéressées à la réalisation des dispositifs types transistors à effet de champ en utilisant les nanotubes de carbone (CNT). Les premiers transistors à effet de champ à base de nanotubes de carbone (CNTFET) ont été signalés en 1998 (Robertson J, 2002). Ce sont des

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

dispositifs simples fabriqués avec l'architecture suivante : Un nanotube de carbone semi-conducteur, déposé sur un substrat de silicium dopé avec un oxyde de surface d'épaisseur, est placé entre deux électrodes métalliques (Prabhakar R. B, 2007) ; celles-ci portent respectivement le nom de drain (D) et de source(S). Une tension V_{DS} est appliquée entre les deux électrodes et un champ électrique est créé en imposant une différence de potentiel V_{GS} entre la source (S) et le substrat dopé qui est utilisé comme une grille(G). Le courant I_{DS} circulant entre la source et le drain est mesuré en fonction de la tension V_{DS} et V_{GS} (Zeggai Oussama, 2019).

Un transistor à nanotubes de carbone (CNTFET) est un transistor à effet de champ dont le canal est formé soit par un unique nanotube de carbone (CNT) reliant les électrodes de drain et de source, soit par un réseau de nanotubes, c'est-à-dire un enchevêtrement de CNT reliant les deux électrodes. C'est à travers ce canal de type semi-conducteur que des électrons circulent, contrôlés par le potentiel de grille. Les électrodes peuvent être en métal ou en semi-conducteur fortement dopé (Jérôme Heitz, 2013).

Dans les CNTFETs le canal du transistor est remplacé par un matériau à base de CNT pour profiter du transport balistique dans le CNT, et le principe de fonctionnement du CNFET est identique à celui du MOSFET, les électrons sont fournis par la source et le drain collecte les électrons donc le courant circule du drain à la source et la grille contrôle le courant dans le canal du transistor, le transistor sera à l'état bloqué si aucune tension de grille n'est appliquée.

Le drain et la source sont supposés être des contacts ohmiques avec le canal du CNT. La tension V_{GS} module le potentiel électrique du canal permettant ou pas le transport des porteurs de charge. Ce transistor est aussi nommé CNTFET à modulation de hauteur de barrière ou MOS-like CNTFET (Cazin H et al, 2008). Les phénomènes de transport dans les CNTFETs sont différents de ceux des MOSFETs car quand la longueur du canal des CNTFETS est inférieure au libre parcours moyen des électrons, le transport des électrons se caractérise par un fort taux de balisticité supérieur à 80% (Cazin H et al, 2008).

La raison principale qui a conduit les chercheurs à s'intéresser aux CNTFET est leur canal à haute mobilité. Un transistor à effet de champ à nanotubes de carbone (CNTFET) fait référence à un transistor à effet de champ qui utilise un seul nanotube de carbone ou une matrice de nanotubes de carbone comme matériau de canal au lieu du silicium qui est utilisé dans le MOSFET. Sur la figure 1, une structure CNTFET typique a été représentée (Saha J. K. et al, 2020).

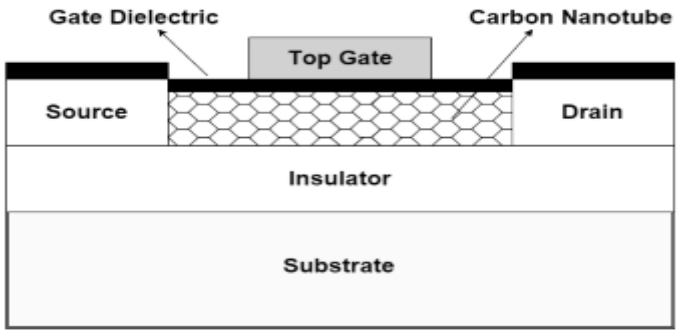


Fig1. La structure typique de CNTFET.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Ainsi d'un point de vue théorique le courant drain-source est donné par la relation 1 :

$$I_{DS} = [I_{DSS0} + G_1 V_G + K_2 V_G^2](\lambda_0 + \lambda_1 V_{DS})[\tanh(\alpha V_{DS})]^M \quad (1)$$

Avec :
I_{DS} : le courant drain-source.
V_{GS} : la tension grille-source.
V_{DS} : la tension drain-source.
De plus, il contient :

$$V_G = V_{GS} - V_t \quad (2)$$

$$V_t = V_{th} + \gamma V_{DS} V_{GS} \quad (3)$$

Où :
$I_{DSS0}, G_1, K_2, \lambda_0, \lambda_1, \alpha, \gamma, M$: Les paramètres empiriques du modèle.
V_t : La tension de seuil de CNTFET.
V_{th} : La tension de seuil à une polarisation nulle.

La valeur initiale de la tension de seuil V_{th} peut être estimée à la moitié de la bande interdite E_g du CNTFET comme suit :

$$V_{th} = \frac{E_g}{2e} = \frac{0.436}{d_{CNT}(nm)} \quad (4)$$

Où :
e : La charge électronique.
d_{CNT} : Le diamètre du CNT (canal).

La fabrication de dispositif CNTFET pour la détection de glucose

Les dispositifs CNTFET ont été fabriqués en utilisant le procédé de lithographie conventionnel puis fonctionnalisés pour immobiliser les biomolécules sur les NTC. Nous avons utilisé des SWCNT commerciaux de Sigma Aldrich avec une pureté semiconductrice d'environ 98%. Le diamètre moyen des SWCNT est de 1,2 nm et la longueur entre 0,5 et 5 µm. La solution de SWCNT dans l'éthanol a été préparée avec une concentration de 0,05 mg / 50 ml et est soniquée avec un sonicateur de type barre pendant 4 heures. Les SWCNT dispersés ont été laissés pendant 10 minutes, puis coulés en goutte sur une tranche de Si / SiO_2 à 40 ° C, qui est la température optimale observée pour obtenir un réseau bien dispersé de SWCNT. A cette température, nous avons constaté que l'éthanol s'évapore sans former d'agglomérations de CNT ou d'agrégations capillaires comme l'effet des anneaux de café.

Des électrodes métalliques ont été fabriquées au-dessus d'un réseau de CNT avec un procédé de photolithographie conventionnel. En outre, des couches minces de chrome à 5 nm suivies d'or à 50 nm ont été déposées sur les électrodes à motifs, et le décollage est suivi pour

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

éliminer les métaux supplémentaires pour les électrodes finales. La distance entre les électrodes interdigitées est de 8 µm avec une longueur de 4,5 mm et une largeur de 2 µm. Le schéma du dispositif fabriqué est montré sur la figure 2.

Une fois que les dispositifs CNTFET sont prêts, le solvant de 1 ester succinimidylique d'acide pyrènebutanoïque dans le diméthylformamide (DMF) a été préparé en agitant et mélange à une concentration de 2,3 mg / ml pour la fonctionnalisation des CNT. Le CNTFET a été plongé dans le solvant préparé pendant 2 heures, puis rincé avec du DMF propre pour éliminer l'ester succinimidylique d'acide 1-pyrènebutanoïque supplémentaire adsorbé sur le substrat. L'immobilisation de GOx sur les NTC a été obtenue en plongeant le CNTFET dans le solvant GOx pendant 18 heures. La concentration de la solution GOx était de 10 mg / ml dans de l'eau désionisée. Enfin, le dispositif d'échantillonnage a été lavé dans de l'eau désionisée pour éliminer le GOx supplémentaire adsorbé sur le substrat. Après chaque étape, les dispositifs CNTFET ont été caractérisés par un système à quatre sondes et un analyseur de paramètres à semi-conducteurs (Keysight B2901A), (Reetu R. P. et al, 2020).

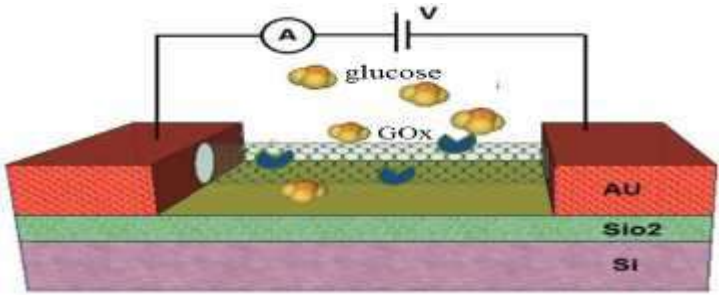


Fig2. Structure biocapteur CNTFET pour la détection de glucose.

La réponse des biocapteurs ampérométriques à base d'enzymes oxydases est dépendante de l'oxydation de H_2O_2 enzymatiquement généré. L'eau oxygénée est oxydée en O_2 à la surface de nanotube de carbone. L'intensité du courant d'oxydation est proportionnelle à la concentration en H_2O_2 et donc à la concentration en glucose. Le principe de fonctionnement du biocapteur à glucose à base de glucose oxydase est le suivant (Zeggai O et al, 2014) :

$$\text{Glucose} + GOx \rightarrow \text{glucono-1, 4-locone} + H_2O_2 \quad \textbf{(5)}$$

$$H_2O_2 \rightarrow O_2 + 2H^+ + 2e^- \quad \textbf{(6)}$$

Puisque la réponse du biocapteur est due à l'oxydation de H_2O_2 à la surface du CNT, nous nous proposons de déterminer l'influence des nanotubes de carbone déposés sur l'oxydation électrochimique du peroxyde d'hydrogène. Cette étude permettra aussi de vérifier si le film de nanotubes de carbone permet sa diffusion jusqu'à l'électrode drain et dans le calcul de voltage en fonction de concentration de glucose on utilise la loi de Nernst :

$$E_p = E^{\circ}_{ox>Red} + \frac{RT}{nF} * \ln \frac{a_{ox}}{a_{Red}} \quad \textbf{(7)}$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Avec :

E_p : Le potentiel du couple redox.
$E^{\circ}_{ox>Red}$: Le potentiel normal standard du couple rédox.
R : Constant des gaz parfaits (8.314 k^{-1}.mol^{-1}).
a_{ox}/a_{Red} : Rapport de l'activité de l'espèce déterminant le potentiel à l'état oxydé et à l'état réduit.
T : la température absolue en Kelvin.
F : Constante de Faraday (9,648 456 10^4 C.mol^{-1}).

Résultats et discussion

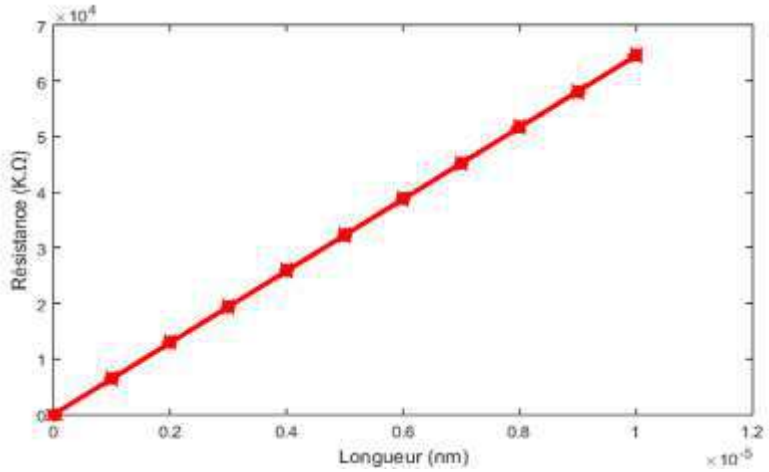


Fig3. La résistance des nanotubes de carbone en fonction de la longueur.

La figure 3 montre la variation de la résistance en fonction de la longueur des nanotubes de carbone en utilisant la relation suivante :

$$R_{CNT} = \left(\frac{h}{4e^2}\right) L/L_0 \qquad (8)$$

Avec h : constant de Planck, e : charge d'électron, L : longueur de CNT, L_0 : libre parcoure moyen

On remarque dans la figure une augmentation importante dans les petites longueurs des nanotubes de carbone qui sont adaptées (dans notre cas) aux interconnexions pour la détection biologique. Les nanotubes sont considérés comme un lien conducteur pour le passage des électrons qui se traduit à un transport balistique d'électrons, ce qui améliore les propriétés électriques des nanotubes de carbone pour plusieurs domaines d'applications.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

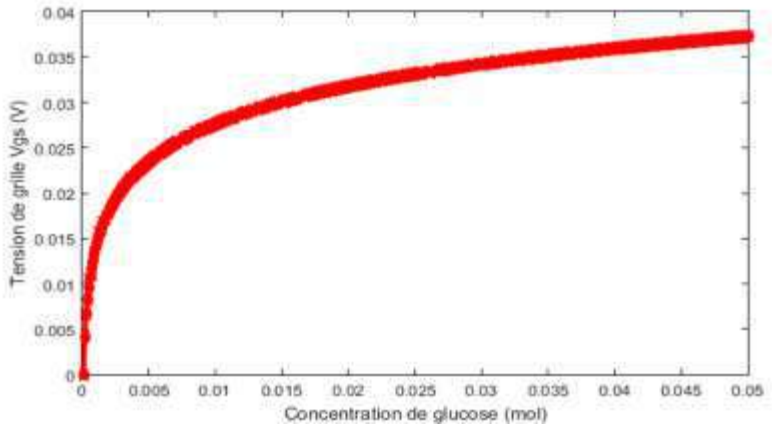


Fig4. La tension de grille en fonction de la concentration de glucose.

La figure 4 représente la réponse potentiométrique de notre biocapteur à base de CNTFET pour les différentes concentrations de glucose, il apparait clairement que l'activité enzymatiques influence sur la sensibilité du capteur CNTFET. Cette dernière augmente avec le rôle de l'enzyme glucose jusqu'à la saturation. De plus, il est clair que l'enzyme contribue aussi à la génération/consommation d'espèces de la réaction enzymatique dans la solution décrite par l'équation 1 et 2, (c'est-à-dire la réaction du glucose en présence de son catalyseur : le glucose d'oxydase (GOx)). L'action du glucose oxydase sur le glucose se traduit par une forte consommation du dioxygène (O_2), et produit du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), acide gluconique et d'électrons. La variation de la concentration du glucose peut alors être estimée en fonction des électrons détectés.

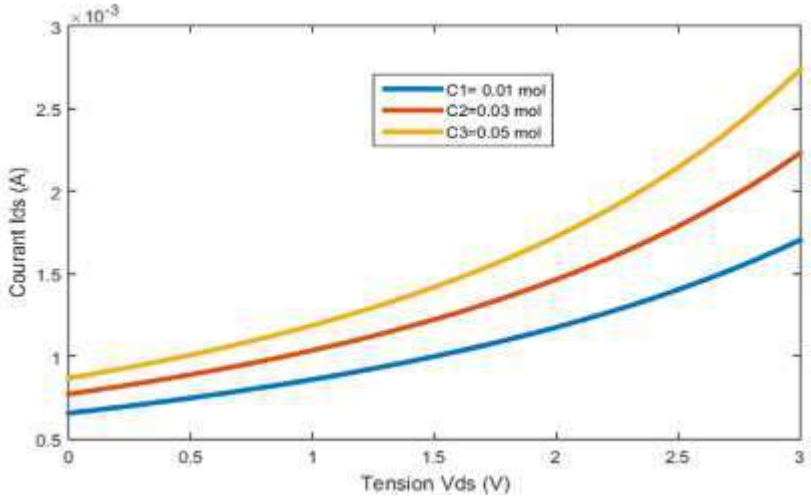


Fig5. Courant I_{ds} en fonction de tension V_{ds} pour différents concentration de glucose.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Dans la recherche des performances de détection du glucose, les courbes caractéristiques de sortie ont été testées avec la tension pour les différentes concentrations de glucose. La figure 5 montre que l'intensité du courant biocapteur à base de CNTFET varie avec la concentration de la solution de glucose. Ce phénomène peut être expliqué par la réaction enzymatique du glucose avec le GOx et la formation des produits. Le mécanisme de détection sous-jacent du biocapteur de glucose basé sur CNT est attribué à la réaction de H_2O_2 générée par l'oxydation du glucose. La solution de glucose peut générer du gluconate et du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) après avoir été catalysée par le glucose oxydase (GOx), et H_2O_2 sera dissocié et produira des ions hydrogène (H^+) et des électrons (e). La concentration d'électrons augmente à la surface du canal conducteur (CNT) et du biocapteur avec le processus de réaction enzymatique.

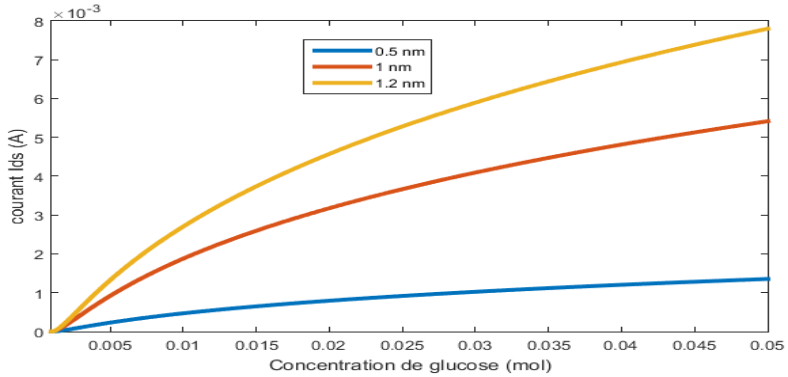


Fig 6. Courant I_{ds} en fonction de concentration de glucose pour différents diamètres de nanotube de Carbon.

La figure 6 montre la variation du courant en fonction de la concentration du glucose pour différents diamètres des nanotubes de carbone. Cette variation est due à l'oxydation de la molécule de glucose à cause de l'enzyme glucose oxydase. Les courbes, montrent bien l'effet significatif du diamètre. On remarque que le courant augmente avec l'augmentation du diamètre des nanotubes de carbone qui est dû au passage des quantités importantes d'électrons, car la structure de bande est dépendante du diamètre de nanotube.

Ceci peut être expliqué par la bonne liaison de l'enzyme glucose oxydase aux nanotubes de carbone via la modification du comportement électrochimique. Une autre façon d'interpréter ce résultat est de considérer que les nanotubes de carbone facilitent et accélèrent la désorption du O_2 libéré, ce qui augmente et facilite l'oxydation de glucose et donc le transfert d'électrons jusqu'à la saturation (c'est-à-dire le pincement du canal CNT).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Conclusion

Dans ce travail nous avons développé un modèle du capteur enzymatique. L'élaboration du modèle est faite par Matlab, les performances de notre modèle ont été présentées dans cette partie. Nous avons vu, la modélisation du capteur de glucose à base de CNTFET en étudiant le principe de détection enzymatique, le mécanisme de diffusion en phase liquide, l'équation chimique en milieu aqueux et la réponse ampérométrique de notre biocapteur.

Les résultats ont permis de montrer les distributions de concentrations de glucose et de caractériser l'influence de l'enzyme glucose oxydase sur le nanotube de carbone. Notre capteur Glucose-CNTFET présente naturellement une forte sensibilité de détection, sélectivité vis-à-vis du diamètre de CNT et une forte dépendance vis-à-vis de la solution analysée.

Les fonctionnalisations de surface de CNT par la couche enzymatique ont été menées en vue de détection d'espèces biochimiques comme le glucose. Les CNTs représentent un bon candidat pour immobiliser l'enzyme GOx. Enfin, on a effectué une caractérisation de notre biocapteur glucose-CNTFETs par le modèle de simulation.

Références :

Wooten M et al. (2013), *On the direct electron transfer, sensing, and enzyme activity in the glucose oxidase/carbon nanotubes system.* Analytical chemistry **86(1)**:752-757..

Derenskyi V et al. (2014), *Carbon nanotube network ambipolar field-effect transistors with on/off ratio*. Advanced Materials **26(34)**:5969-5975

Robertson J. (2002), *Diamond-like amorphous carbon.* Materials Science and Engineering **37(4)**: 129-281,

Prabhakar R. B. (2007), *Electrical Properties and Applications of Carbon Nanotube Structures*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology **Vol 7**:1–29,

Zeggai Oussama et al (2019), *Modeling of a micro-biological sensor field effect for the enzymatic detection of glucose*. International Journal of Modern Physics B **33(25)** 1950289

Jérôme Heitz. (2013), *Etude, modélisation et conception d'un multiplicateur chimique à base de CNTFET*, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg.

Cazin H et al. (2008), *Monte Carlo study of coaxially gated CNTFETs: capacitive effects and dynamic performance*. Comptes Rendus Physique 9**(1)**: 67-77.

Cazin H et al. (2008), *Influence of capacitive effects on the dynamic of a CNTFET by Monte Carlo method.* Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures 40(7): 2294-2298.

Saha J. K. et al. (2020), *Impact of channel length, gate insulator thickness, gate insulator material, and temperature on the performance of nanoscale fets*. *Journal of Computational Electronics* **17(12)**:1–7.

Reetu R. P. et al. (2020), *Electrochemical Glucose Sensor using Single-Wall Carbon Nanotube Field Effect Transistor*. Lirmm-02823189.

Zeggai O et al. (2014), *Biological detection by high electron mobility transistor (HEMT) based AlGaN/GaN.* Physica Status Solidi (c) **11(10)** :274-279.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Essais de fertilisation d'un sol en nutriments en utilisant la technique électrocinétique

HAZOURLI ABDELKRIM
Dr, Université Larbi Ben M'Hidid'Oum El-Bouaghi, Bp358, route de Constantine, Oum El-Bouaghi
Hazourli2001@yahoo.fr

HAZOURLI SABIR
Proffesseur, Laboratoire de traitement des eaux et valorisation des déchets industriels, Université Badji Mokhtar, BP 12, Annaba 23000, Algérie, Hazourlisab@yahoo.fr

FERNANDEZ MARIA AURORA
Proffesseur, Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, Campus Jarlard, 81013Albi CT Cedex 09, France,
fernandez@enstimac.fr

Résumé : Cet article présente les résultats de l'application de la technique électrocinétique pour fertiliser un sol naturel agricole avec de l'azote nitrique (sous forme de NO_3^-) et du phosphore (PO_4^{3-}). Le but est d'injecter dans le sol de quantités de nutriments proportionnelles au courant électrique appliqué selon les besoins des plantes. Cela contribuerait à réduire la pollution par les nitrates et les phosphates des eaux générée en partie par des apports excessifs d'engrais dans les systèmes agricoles. Les deux essais de laboratoire ont été réalisés à courant constant de 0,125A sur des masses de sol de 0,928 Kg et 0,875kg respectivement pour les nitrates et les phosphates. Les bilans de matière ont montré l'injection et le transport des nitrates et des phosphates à travers le sol. L'électromigration est le mécanisme de transport prépondérant. Les ions nitrate ont été transportés dans tout l'échantillon de sol à des teneurs comprises entre 4994-11031 $mg.kg^{-1}$ de sol, tandis que elles étaient comprises entre 0 and 1662.5 $mg.kg^{-1}$ pour les phosphates. l'énergie électrique consommée dans les tests étaient d'environ 150 $Wh.kg^{-1}$ et 1617$Wh.kg^{-1}$ respectivement pour les ions nitrates et phosphates. La réactivité des ions phosphate avec le calcium du sol limiterait l'application de ce procédé.
Mots clés : sol ; nutriments ; phosphates ; nitrates; Electrocinétique

Abstract : This article presents the results of the application of electrokinetic technique to fertilize an agricultural natural soil with nitric nitrogen (as NO_3^-) and phosphorus (PO_4^{3-}). The injection into the soil of amounts of nutrients proportional to the applied electric current is adapted to the plant needs. This would help to reduce the nitrates and phosphates pollution in waters generated in part by excessive fertilizer inputs in agricultural systems. Both laboratory tests was realized at constant current of 0,125A on a soil masses of 0.928 kg and 0.875 kg respectively for nitrates and phosphates. The material balances showed the injection and transport of nitrates and phosphates through the soil. The electromigration is the preponderant transport mechanism. Nitrate ions were transported throughout the soil sample at contents between 4994-11031 $mg.kg^{-1}$ of soil while for phosphate ions they were between 0 and 1662.5 $mg.kg^{-1}$ of soil. The electrical energy consumed in the tests were approximately 150 $Wh.kg^{-1}$ and 1617$Wh.kg^{-1}$ respectively for the nitrate and phosphate ions. The reactivity of the phosphate ions with the soil calcium would limit the application of this method.
Key words: soil ; nutrients; phosphates; nitrates; Electrokinetic

Introduction:

L'azote et phosphore sont indispensable dans le sol, ce sont des constituants essentiels de la matière vivante (protéines, chlorophylle et d'autres molécules vitales). Dans l'agriculture les

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

ions nitrate (NO_3^-) et les ions phosphate (PO_4^{3-}) sont les formes assimilées par beaucoup de plantes. La fertilisation du sol en nitrates ou en phosphates par divers engrais organiques ou minérales a un effet important sur le rendement et la qualité des cultures agricoles (Li et al., 2013; Hussain et al., 2021). Mais leur présence excessive dans le sol peut contaminer les sources d'alimentation en eau et soulever des préoccupations pour la santé humaine et animale. On peut réduire un tel risque de transfert par un épandage consciencieux d'engrais à des taux qui correspondent aux besoins des végétaux (Abril et al., 2007; Withers et al., 2007) ou utilisé le procédé électrocinétique. Cette technique est basée sur le transport des espèces chimiques dans le sol sous l'influence d'un champ électrique appliqué entre deux électrodes. L'électromigration, l'électro-osmose (EO) et l'électrophorèse sont les principaux phénomènes de transport électrocinétique. Les réactions d'oxydoréductions au niveau des électrodes sont l'autre conséquence du courant électrique, dominée par l'électrolyse de l'eau (Acar et Alshawabkeh, 1993 ; Hassan et al., 2015).

$$2H_2O \longrightarrow O_2\uparrow + 4H^+ + 4e^- \qquad (1)$$

$$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow + 2OH^- \qquad (2)$$

Les paramètres influencant le déplacement des espèces chimiques au travers du sol on peut citer : le pH, le courant électrique, la différence de potentiel, le gradient hydraulique et la température (Acar et Alshawabkeh, 1993). Cette technique est potentiellement économique vu les faibles courants électriques employés et la possibilité d'utilisée l'électricité photovoltaïque (Hassan et al., 2015). Du point de vue écologique, la microflore du sol est essentiel dans le cycle de l'azote (N) et du phosphore (P), donc sur sa disponibilité naturel dans le sol (Calvet, 2003). Les effets du courant électrique utilisé (un gradient de potentiel électrique de 0,2 à 2,0 $V.cm^{-1}$) sont négligeables envers les micro-organismes du sol (Xu et al., 2010 ; Megharaj et al., 2011).

Problématique:

L'objectif de cette étude a été l'utilisation de la technique électrocinétique pour fertiliser en azote (NO_3^-) et en phosphore (PO_4^-) un échantillon de sol, vierge de tout amendement ou engrais. Ce qui contribuerait à la réduction de la pollution des eaux par les nitrates et les phosphates générée en partie par des apports excessifs d'engrais dans les systèmes agricoles. Durant ces essais, différents paramètres ont été suivis tels que la concentration du NO_3^-, PO_4^{3-}, la tension électrique, le débit électroosmotiques (**EOF**), etc.

2. MATÉRIELS ET MÉTHODES

2.1. Analyse du sol

Les essais ont été réalisés sur un sol agricole de la localité de « Boumaîza » à 59 Km de la ville de Skikda au Nord-Est de l'Algérie. Le prélèvement d'environ 200 kg a été effectué sur une parcelle non cultivée, vierge de toute amendement ou fertilisant. Il a subit ensuite un séchage préliminaire à l'air libre pendant 48 h suivi d'un tamisage à 2 mm. La caractérisation physicochimique du sol a été réalisée par des méthodes analytiques normalisées (Afnor, 1996 ; Letourneur et Michel, 1971; Castany, 1982). La structure du sol a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX, Siemens Munich, Germany). L'analyse granulométrique par voie humide a été réalisée sur un appareil Laser-Malverne Mastersiger. La surface spécifique a été mesurée

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

sur un appareil BET Micrometrics ASAP 2010. Le carbone et l'azote ont été analysés sur un analyseur élémentaire CHNS NA2100 CHN (Thermoquest Analyser). L'état de la charge de surface du sol, a été établi par la mesure du potentiel zêta, sur un zétamètre, 3000 HS de Malvern Instrument. Afin d'étudier la capacité du sol à adsorber les ions étudiés, des solutions de 50 ml de NO_3^- à 100mg/l (ou d'ions PO_4^{3-} à 68,85 mg/l) ont été mélangée à des masses différentes de sol. Des essais de lixiviation à l'eau déminéralisée de 24 heures dans les mêmes rapports liquide/solide que celles utilisées dans le réacteur, ont été réalisés. Les ions nitrate et phosphate ont été analysés par chromatographie liquide ionique (Dionex DX 500, USA).

2.3. Équipement et conditions opératoires

Les essais de traitements électrocinétiques réalisés dans cette étude ont eu lieu dans une cellule de forme cylindrique (Fig. 1), de longueur 13 cm et de diamètre 10 cm, soit un volume approximatif de 1020 ml. Elle est en plexiglas composé de trois compartiments : anodique et cathodique contenant les électrodes au titane irradié, chacun d'un volume de 196ml ; central dans lequel il a été introduit des masses de sol de 927,5 g et 874,9 respectivement pour les essai électrocinétique des nitrates et des phosphates. Le sol sec est introduit par tassement et pesées successives jusqu'à consolidation du milieu ; la saturation du ce sol est effectuée par de l'eau déminéralisée. L'alimentation en solutions salines fraiches est assurée en continu dans les compartiments anodique et cathodique grâce à deux pompes péristaltiques (Pompe A, Masterflex, USA). Le débit d'alimentation du coté anodique, il est de 5 ml/min en solution de NaOH 0,1M (pH=2) pour les deux essais. Tandis que du côté cathodique, ils étaient de 7 et 3 ml/min respectivement pour les essais de fertilisation électrocinétiques des nitrates (0,1M KNO_3 ajusté à pH~2) et des phosphates (0,12 M K_2HPO_4 ajusté à pH=6,11). Ces électrolytes injectés, permettent de récupérer les nitrates (ou les phosphates) à l'anode et neutraliser respectivement les ions produits par l'électrolyse de l'eau (H^+ à l'anode, OH^- à la cathode). Afin d'assurer un mélange parfait dans les compartiments électrolytiques, un circuit de recirculation (RC) des solutions électrolytiques à débits élevés et constants (550 ml/min) est rajouté au réacteur, il est composé deux pompes péristaltiques Watson-Marlow505S (England).

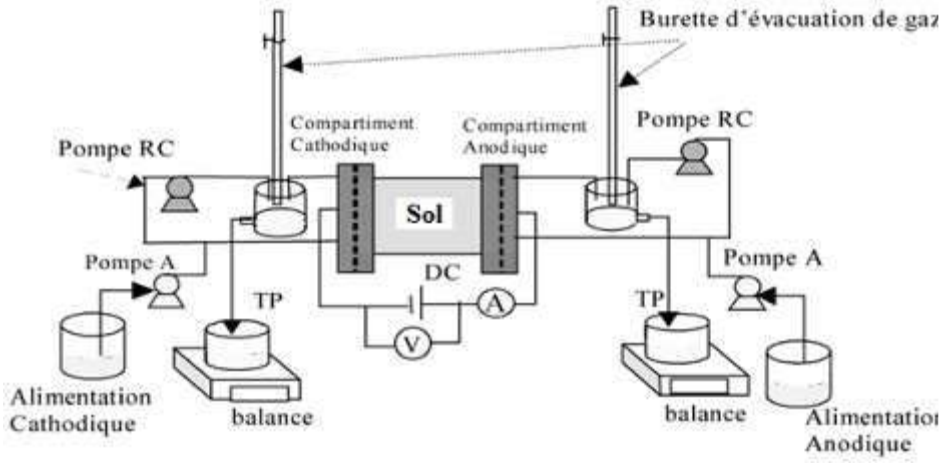


Fig 1. Dispositif expérimental employé.

Le circuit électrique comporte une alimentation électrique (DC, générateur de courant continu Sodimel. S. A Germany) et deux multimètres (Metrix MX 579, France) : l'un en série (ampèremètre, A) et l'autre en parallèle (voltmètre,V). Au cours de chaque essai, des prélèvements de solutions sont effectués à des temps réguliers au niveau du trop-plein (TP),

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

de chacun des compartiments anodique et cathodique. Le débit électro-osmotique est mesuré par une balance (Sartorius à ± 0,01g) à la sortie des trop-pleins. En fin d'expérience, le compartiment central contenant le sol est découpée manuellement en sept sections identiques pour être analysées.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1. Caractérisation du sol

Les caractéristiques physico-chimiques et les propriétés du sol naturel étudié, sont réunies dans le Tableau 1. Ce sol est de type limoneux-argileux. L'examen du diffractogramme, a montré qu'il est composé essentiellement de : Quartz, Illite, Kaolinite, Montmorillonite. Pour l'analyse granulométrique, A partir de l'approximation prise par Letourneur et Michel (Letourneur et Michel, 1971) sur des sols argileux, le coefficient de perméabilité K est égal à 0,72 ; cette valeur montre que le sol étudié est peu perméable. D'autres part, la faible valeur de la surface spécifique (17 m^2/g), la composition chimique où les pourcentages des SiO_2 et Al_2O_3 sont les plus élevés, confirment davantage la nature argileuse de l'échantillon étudié. La présence de fer en proportion importante confère à cet échantillon un pouvoir fixateur envers certain éléments tel que le phosphore. Le sol présente une faible teneur en carbone totale et en carbone organique $C_{Organique}$, ce dernier a été estimé à 0,23%. Une faible teneur en matière organique aurait probablement une influence négative sur le stockage de l'azote dans le sol, cela peut être constaté par le rapport $\frac{C_{Organique}}{N_{Total}} = 2.6$ qui présente une forte minéralisation de l'azote. Cela augmenterait le risque de lixiviation de l'azote minérale (nitrique) qui serait ainsi perdu pour les plantes (Clavet, 2003; Duchaufour, 1991; Schvartzet al., 2005). Un apport excessif de l'azote nitrique par les méthodes conventionnelles d'épandages ne ferait qu'augmenter le risque de pollution nitrique. La valeur de porosité totale trouvée de 32 %, exprime un sol légèrement compacté, difficile à travailler ce qui rend difficile sa fertilisation par les techniques habituels. La mesure du potentiel Zêta donne une valeur de –6,5 mV. Ce potentiel négatif est dû probablement à l'ionisation des groupements superficiels de l'argile en présence d'ions déterminants du potentiel (OH^-). Ceci est confirmé par le pH basique du sol. En effet cette étroite liaison de l'état de la charge de surface d'un matériau argileux et son pH a été souvent mise en évidence (Kaya et Yukselen, 2005). Les résultats des essais d'adsorption, ont montrés que les anions nitrate ne s'adsorbaient pas sur le sol. Elle est attribuée à la charge globale de surface négative de la particule argileuse qui crée une répulsion envers les anions. L'origine de cette charge de surface dérive de plages négatives qui proviennent des substitutions de Si^{4+} par des ions Al^{3+} (Calvet, 2003; Caillère et al., 1982). Pour les ions phosphate, les résultats ont montrés qu'ils s'adsorbent proportionnellement aux quantités de sol ajoutées avec une capacité d'adsorption maximale de 0,7 $mg.g^{-1}$ de sol. Les phosphates seraient adsorbés sur les complexes organo-minéraux par l'intermédiaire des ions calcium, aluminium et fer (Duchaufour, 1991; Yoo et al., 2006 ; Monterroso et al., 1996). Les deux essais de lixiviation on permet de relarguer 1,264 mg et 0 mg par gramme de sol respectivement pour les ions nitrate et phosphate.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Paramètre	Valeur	Composition chimique	(%)
Densité réelle (g/cm^3)	2,84	SiO_2	55,82
Densité apparente (g/cm^3)	1,93	Al_2O_3	25,85
Porosité (%)	32	MgO	4,93
Humidité à 105°C (%)	8,20	TiO_2	0,97
pH_{Eau}	8,50	CaO	2,93
pH_{KCl}	6,73	Na_2O	0,92
Surface spécifique BET (m^2/g)	17	K_2O	1,90
Coefficient d'uniformité (U)	6,0	Fer total	5,67
Coefficient de perméabilité (K)	0,72	C Carbone	0,27
Potentiel zêta (mV)	-6,5	*N* Azote total	0,09
Capacité d'Echange Cationique ou CEC (meq/100 g de sol)	22,5	$N-NO_3^-$ (liquide du sol)	0,004
		$CaCO_3$	0,39
Conductivité (µS/cm)	230,66		

Tableau 1. Caractéristiques du sol.

3.3.1. Distribution de la tension électrique

La figure 2 montre que la tension électrique pour l'essai de fertilisation du sol en nitrates débute à 33,06 Volts, puis elle diminue rapidement pour se stabiliser à des valeurs proches de 26 V. Pour l'essai des ions phosphate on observe une augmentation de la tension électrique jusqu'à 138,5 V au temps 3,53h, au-delà, les valeurs commencent à diminuer pour stabiliser en fin d'essai à la valeur 65 V. La diminution de la tension électrique, résulterait de la diminution de la résistance électrique dans le sol, due à la dissolution des sels présents (tableau 1) et à l'accroissement de la concentration des espèces chargées qui proviendraient des flux migratoires des anions (NO_3^- ou PO_4^{3-}) et des cations majoritaires qui traverseraient le sol vers les électrodes de charges opposées (Yeung et Gu, 2011; Hamed et Bhadra, 1997**;** Reddy et al., 2006). La tension électrique mesurée durant l'essai (soit un gradient de tension ≤ à 1V.cm^{-1}) aurait des effets négligeables sur la microflore du sol (Xu et al., 2010 ; Megharaj et al., 2011). Le phénomène d'adsorption et de précipitation des ions phosphates sur le sol pourrait explique l'augmentation de la tension électrique au début de l'essai (Acar et Alshawabkeh, 1993; Acar et Alshawabkeh, 1996). Cette évolution de la tension a été observée aussi par d'autres auteurs (Marceau et al., 1999 ; Saichek et Reddy, 2003).

3.3.2. Débit électro-osmotique et pH du sol

A partir des essais réalisés à 0,125A (Fig. 3), on a pu constater que le liquide aqueux se déplaçait au travers du sol argileux par électro-osmose de l'anode vers la cathode. Les débits électro-osmotiques pour l'essai des ions phosphate sont approximativement constants, ils oscillent entre 1 et 2 ml/min. Ces valeurs sont relativement supérieures à celles de l'essai des nitrates (entre 0, 2 et 1 ml/min), cela est du à la diminution de la tension électrique aux bornes de la cellule causée par l'introduction de quantités plus importantes d'ions nitrate (non adsorbés) entrainant la compression de l'épaisseur de la double couche diffuse (Acar et Alshawabkeh, 1993; Hamed et Bhadra, 1997; Reddy et al., 2006), ce qui s'est traduit par une diminution plus importante du flux électroosmotique. Le maintien du pH du sol (fig.4) à sa valeur initiale a stabilisé le débit électroosmotique dans les deux essais (Reddy et al., 2006).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

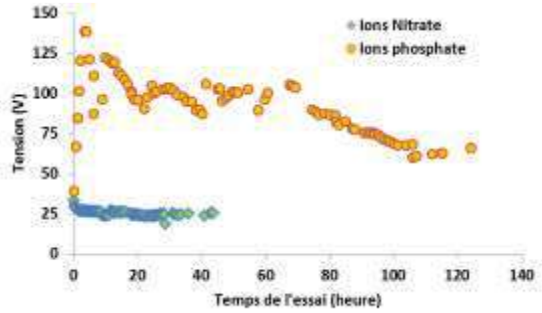


Fig 2. Evolution de la tension électrique durant les essais.

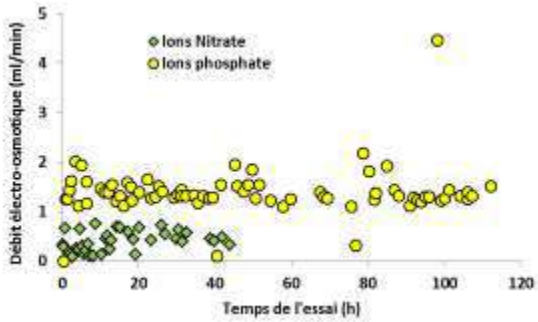


Fig 3. Débit électro-osmotique durant les essais.

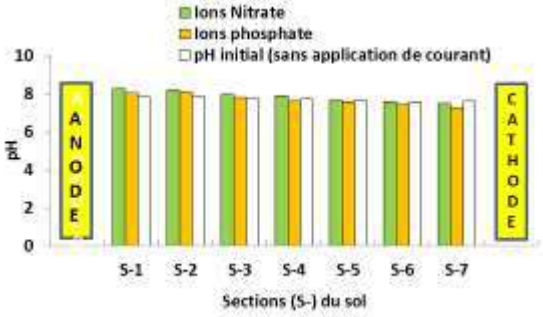


Fig 4. pH du sol à la fin des deux essais.

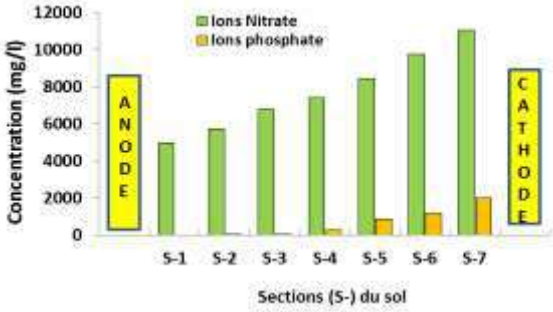


Fig 5. Profil de concentration des ions étudiés dans le liquide interstitiel du sol en fin d'expériences.

3.3. 3. Transport des nitrates et des phosphates dans le sol

La figure 5 montre la distribution des ions nitrate et phosphate dans le liquide interstitiel du sol à la fin des deux expériences. La progression pour ces deux ions se fait en front du compartiment cathodique vers le compartiment anodique dans les différentes sections du sol (de S_1 à S_7). Pour les nitrates, le résultat du bilan matière du tableau 2 est très significatif, la quantité transportée électrocinétiquement est 22 fois plus importante que celle de l'essai des ions phosphate, cela est probablement due au calcium (Tableau 1) existant initialement dans le sol, qui retarderait le transport les ions phosphate jusqu'à l'anode, en les précipitant sous forme d'un précipité blanc composé principalement de phosphore et de calcium analysé entre autre sur la grille de séparation cathodique en P.V.C par ICP-AES (Jobin Yvon Ultima 2000). La somme des teneurs en phosphates transporté dans le sol et récupérées à l'anode (Tableau2) représente moins de 0,3% par rapport à la quantité totale en phosphates entrante dans le réacteur. Ce faible taux de transport des ions phosphate a été confirmé par Schmidt et al (2007) qui a à peine transporté ~2%. Dans le cas des anions NO_3^- et PO_4^{3-} le flux électro-osmotique (EO) dirigé vers la cathode s'opposerait au transport par électromigration. Mais ce flux étant très faible (Fig. 3), dans se cas et selon Acar et al (1995) l'électromigration est le mécanisme le plus significatif dans le transport des espèces chimique présentes. La consommation énergétique est affectée par la durée du traitement, la conductivité du milieu à traiter et la réactivité des ions à transporter avec le sol (Costarramone et al., 1997). La consommation énergétique (Tableau 2) dans le cas des nitrates n'est relativement pas

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

importante (~150wh/kg) comparée aux ions phosphate (~1617 wh par kg de sol traite), ce qui limiterait l'application de ce procédé pour les ions PO_4^{3-}.

	NO_3^-	PO_4^{3-}
Anion à l'entrée de la Cathode (mg)	128296	245136,1
Anion transporté dans le sol (mg)	7163	685,8
Anion récupéré à l'anode (mg)	656	16,9
Consommation énergétique (Wh/kg)	150,1	1617,1

Tableau 2. Bilan matière.

Conclusion

L'ensemble des résultats de la caractérisation du sol étudie ont montré, qu'il est du type limoneux-argileux non calcaire. Les essais réalisés de transport et de fertilisation électrocinétique ont mis en évidence le déplacement de ces nutriments de la cathode vers l'anode. La consommation énergétique élevée par rapport aux quantités transportées et la réactivité des nutriments dans le sol limitent l'application de ce procédé en particulier pour les ions phosphate.

Références:

Abril A., Baleani D., Casado-Murillo N., Noe L. (2007), *Effect of wheat crop fertilization on nitrogen dynamics and balance in the Humid Pampas, Argentina*, Agriculture, Ecosystems and Environment 119:171176.

Acar Y.B., Alshawabkeh A.N. (1993), *Principles of Electrokinetic Remediation*, Environmental Science & Technology 27(13): 2638-2647.

Acar Y.B., Alshawabkeh A.N. (1996), *Electrokinetic remediation: I. Pilot-scale test with lead-spiked kaolinite*, Journal of geotechnical engineering 122(3): 173–185.

AFNOR. (1996), *Qualité des sols, Méthodes chimiques, Recueil des normes françaises*, 3e Ed,Afnor,Paris, 536p.

Acar Y.B., Galeb R.J., Alshawabkeh A.N., Marks R.E., Puppala S., Bricka M., Parker R. (1995), *Electrokinetic remediation: Basics and technology status*. Journal of Hazardous Materials 40:117- I37.

Calvet R. *Le sol: propriétés et fonctions*, Volume 2, France Agricole Editions (2003) Chap 8, *La fonction milieu biologique des sols* pp.249-364.

Castany G. (1982), *Principes et méthodes de l'hydrogéologie*, Dunod Université, Bordas, Paris, 75p.

Caillère S., Hénin S., Rautureau M. (1982), Minéralogie des argiles: Structure et propriétés physico-chimiques, Masson, 2è Ed., 184p.

Costarramone N., Pomès V., Tellier S., Grano B., Lecomte D., Astruc M. (1997), *L'électromigration appliqué à la dépollution des sols, le cas d'une pollution fluorée*, DECHETS-Sciences et Technique 7 :33-39.

Duchaufour P. (1991), *Abrégés de pédologie : sol, végétation, environnement*, 3e Ed. Masson, Paris, 289p.

Hamed J.T., Bhadra A. (1997), *Influence of current density and pH on electrokinetics*. Journal of Hazardous Materials, 55: 279-294.

Hassan I., Mohamedelhassan E., Yanful E.K. (2015), *Solar powered electrokinetic remediation of Cu polluted soil using a novel anode configuration*, Electrochimica Acta 181:58-67.

Kaya A., Yukselen Y. (2005), *Zeta potential of clay minerals and quartz contaminated by heavy metals*. Canadian Geotechnical Journal 42 :1280-1289.

Letourneur J., Michel R. (1971), *Géologie du génie civil*, Collection U, Armand Colin, Paris, 215p.

Marceau P., Broqueta P., Baticleb P. (1999), *Dépollution par méthode électrocinétique d'un matériau argileux dopé au cadmium : Essai pilote*, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Paris, Sciences de la terre et des planètes 328 :37-43.

Megharaj M., Ramakrishnan B., Venkateswarlu K., Sethunathan N., Naidu R. (2011), *Bioremediation approaches for organic pollutants: A critical perspective, Review* Environment International 37:1362–1375.

Monterroso Martinez C., Fernhdez Marcos M.L., Alvarez Rodriguez E. (1996), *Factors influencing phosphorus adsorption in mine soils in Galicia, Spain,* The Science of the Total Environment 180: 137-145.

Reddy K.R., Ala P.R. , Sharma S., Kumar S.N. (2006), *Enhanced electrokinetic remediation of contaminated manufactured gas plant soil*, Engineering Geology 85:132–146.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Saichek E.R., Reddy K.R. (2003), *Effect of pH control at the anode for the electrokinetic removal of phenanthrene from kaolin soil*, Chemosphere 51:273-287.

Schmidt C.A.B., Barbosa M C., Marcio de S.S. de Almeida. (2007), *A laboratory feasibility study on electrokinetic injection of nutrients on an organic, tropical, clayey soil,* Journal of Hazardous Materials 143: 655–661.

Schvartz C., Muller J.C., Decroux J. *Guide de la fertilisation raisonnée,* France Agricole Editions (2005) *Chap 3, Les cycles biogéochimiques des éléments fertilisants* pp.103-166.

Sheng-Xiu Li., Zhao-Hui Wang., B.A. Stewart. (2013), *Chapter Five – Responses of Crop Plants to Ammonium and Nitrate N,* In: Advances in Agronomy. USA: Elsevier, 118: 205–397.

Syed I.Hussain., Lori A.Phillips., Yong feng Hu., Steven K.Frey., David S.Geuder., Mark Edwards, David R. Lapen., Carol J. Ptacek., David W. Blowes. (2021), *Differences in phosphorus biogeochemistry and mediating microorganisms in the matrix and macropores of an agricultural clay loam soil*, Soil Biology and Biochemistry 161: 1-11.

Withers P.J.A., Hodgkinson R.A., Bates A., Withers C.L.. (2007), *Soil cultivation effects on sediment and phosphorus mobilization in surface runoff from three contrasting soil types in England*, Soil & Tillage Research 93 (2): 438-451.

Xu W., Wang C., Liu H., Zhang Z., Sun H. (2010), *A laboratory feasibility study on a new electrokinetic nutrient injection pattern and bioremediation of phenanthrene in a clayey soil*, Journal of Hazardous Materials 184 : 798–804.

Yeung A.T., Gu Y.-Y. (2011), *A review on techniques to enhance electrochemical remediation of contaminated soi,*. Journal of Hazardous Materials 195: 11– 29.

Yoo J.-H., Ro H.-M., Choi W.-J., Yoo S.-H., Han K.-H. (2006), *Phosphorus adsorption and removal by sediments of a constructed marsh in Korea*, Ecological engineering 27 (2):109–117.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Modélisation du mécanisme de l'interaction d'un jet turbulent confiné dans une cavité par deux injections

Nora BENSIDER
(Dr), Laboratoire de mécanique des fluides théorique et appliquée -USTHB
bensidernora@yahoo.fr

Amina MATAOUI
(Professeur), Laboratoire de mécanique des fluides théorique et appliquée – USTHB
mataoui_amina@yahoo.fr

Mohamed AKSOUH
(Dr), Laboratoire de mécanique des fluides théorique et appliquée -USTHB, ALGER
aksouhmed@yahoo.fr

Résumé:
L'étude de l'interaction fluide-structure est rencontrée dans de nombreuses applications pratiques aussi bien dans le domaine de la recherche que dans le domaine industriel. De même, les phénomènes physiques fondamentaux qui y siègent, par exemple l'apparition des oscillations auto-entretenues posent encore bien des problèmes de modélisation mathématique et de simulation numérique. Notre étude s'inscrit dans le cadre des mécanismes des interactions d'un jet turbulent confiné avec les parois de la cavité en présence de deux injections perpendiculaires opposées, le problème est tridimensionnel et instationnaire. La résolution des équations du mouvement est effectuée par une méthode des volumes finis, en utilisant trois modèles de turbulence URANS.
Une bonne concordance avec les résultats expérimentaux a été observé avec le modèle de turbulence RSM , l'application des deux injections génère aussi un écoulement oscillatoire, l'analyse des fréquences d'oscillations des deux injections a révélé que leurs influences commencent quand leurs vitesses dépassent celle du jet principal , et que pour tous les débits massiques considérés, on a détecté une opposition de phase pour les différents points symétriques de chaque coté des deux injections .

Mot clés: Interaction fluide-structure, oscillations auto-entretenues.

Introduction:

La géométrie réelle de la cavité et celle du jet ont été schématisées assez précisément par le domaine de calcul, sur la base du dispositif expérimental de Lawson *et al(2005)[1]*. Une étude préliminaire pour valider le modèle mathématique a montré que le modèle de turbulence aux tensions de Reynolds (RSM) est plus précis , en comparaison avec les modèles de turbulence du 1er ordre.

Problématique:

On considère l'écoulement d'un jet confiné dans une cavité, de diamètre d_1 ayant une vitesse de sortie uniforme, V_1. Le jet s'écoule dans une cavité parallélépipédique mince, la buse du jet principal est disposée au centre de la paroi supérieure de la cavité.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Deux injections latérales opposées sont appliquée au dessous de la base supérieure de la cavité. Ces deux injections ont le même diamètre d_2 et une vitesse U_2. On définit le débit massique β tel que $\beta = 2\,\frac{d_2^2 U_2}{d_1^2 V_1}$, pour approfondir ce problème.

RESULTATS ET DISCUSSION

L'application des deux injections génère un écoulement oscillatoire similaire au cas sans injection Bensider et al. [2] (Figure.1).

L'analyse des fréquences d'oscillations des deux injections (Figure.2) a révélé que leurs influences commencent quand leurs vitesses dépassent celle du jet principal.

Pour tous les débits massiques considérés, on a détecté une opposition de phase pour les différents points symétriques de chaque coté des deux injections (Figure.3).

Généralement, les jets confinés sont caractérisés par l'apparition de deux zones de recirculation entre le jet principal et les parois avoisinantes. Ce phénomène est connu sous l'effet COANDA.

De telles écoulements peuvent présenter des oscillations auto-entretenues, qui ont une fréquence très faible, et qui sont dus à un effet de rétroaction lié au confinement du jet et à la formation de deux zones. (Figure.4)

Les deux zones (gauche et droite), se déplacent vers le haut et vers le bas respectivement.

A ce stade, la pression dans les deux zones est pratiquement égale, (Figure 4. (a)).

Cependant, lorsque la zone de recirculation gauche s'élève, son moment angulaire augmente cela est du à l'action de la couche de cisaillement du jet, et la pression diminue dans cette zone.

Inversement le moment angulaire de l'autre zone de recirculation (zone droite) est réduit du fait du profil du jet décroissant, et la pression augmente.

La différence de pression résultante, provoque une déviation du jet vers la gauche, (Figure 4. (b)).

La zone inferieure droite se déplace maintenant vers le haut avec un moment angulaire croissant et la zone supérieure gauche descend avec un moment angulaire décroissant, le jet se déplace de gauche à droite, jusqu'à ce que la différence de pression entre les deux zones soit presque nulle. (Figure 4. (c)).

Comme précédemment, la différence de pression qui se développe entre les deux zones, dévie le jet principal, (Figure 4. (d)), et un nouveau cycle d'oscillation commence.

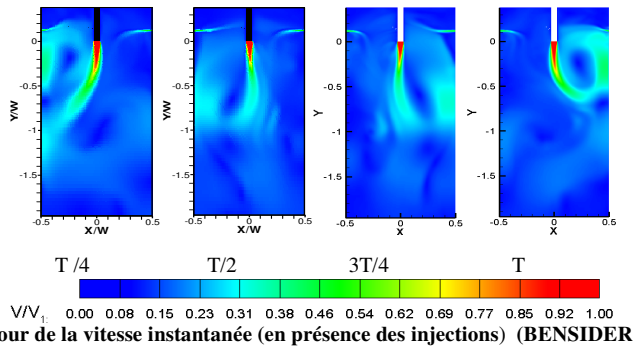


Fig1. Isocontour de la vitesse instantanée (en présence des injections) (BENSIDER et al.(2019))

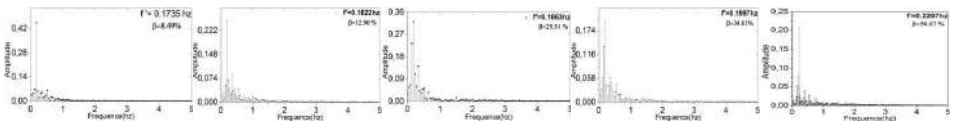


Fig 2. Fréquences dominantes au niveau des injections

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

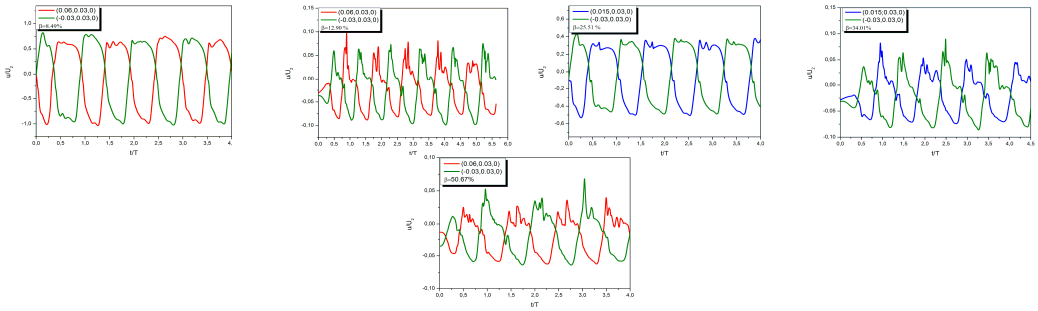


Fig 3. Phénomène de l'opposition de phase pour deux points symétriques au niveau de chaque injection

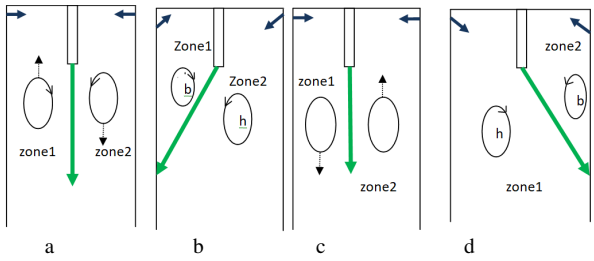


Fig4. Schéma de flux Dans le plan z = 0 dans une demi période
(b-basse pression, h-haute pression)

CONCLUSION

Le but de cette étude est le contrôle actif d'un jet d'eau turbulent oscillant dans une cavité parallélépipédique mince. Ce contrôle consiste à injecter deux jets opposées au niveau des deux parois latérales minces, disposées à la même hauteur, et perpendiculaires au jet principal. Le problème est tridimensionnel et instationnaire.

L'étude du champ instantané au voisinage des injections,a revelé que l'écoulement est instationnaire et on a detecté au voisinage des deux injections une opposition de phase pour tous les points opposés, L'étude du mécanisme de l'interaction du jet turbulent avec les parois de la cavité en présence de deux injections a été bien détaillé.

References:

Lawson, N. J., **Arruda, M. P.**, **Davidson, M. R.** (2005). Control of a submerged jet in a thin rectangular cavity. *Journal of fluids and structures*, *20*(8), 1025-1042.

Bensider, N., **Mataoui, A.**, **Aksouh, M.** (2019). Control of self-sustained oscillations of a three-dimensional water jet in a slender channel. *Progress in Computational Fluid Dynamics, an International Journal*, *19*(2), 109-122.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Effet du taux de charge sur les propriétés mécaniques du composite: Polyéthylène recyclé / (SiO_2)/ farine de cupule de gland

LATRECHE LEILA

Ecole Nationale Supérieure Moudjahid Ahmed Gaid Salah, Bou-saâda, M'sila, ALGERIE

karilatrech@gmail.com

Résumé

*On a étudié les propriétés mécaniques d'un composite formé par l'incorporation d'une charge végétale la farine de cupule de gland des régions de **Tizi-Ouzou(Algérie)** dans la matrice du composite PE recyclé / SiO_2. On a observé une augmentation de certaines propriétés comme le module d'élasticité au détriment des autres comme la résistance au choc et l'allongement à la rupture.*

Mots clés: *PE, SiO_2, recyclage, farine de cupule de gland, dégradation.*

1. Introduction

Les matières polymères issus de pétrole ont un impact important sur l'environnement du fait de leur non biodégradabilité et donc leur recyclage est nécessaire dont le but de protéger l'environnement.

De nombreuses techniques ont été proposées afin d'obtenir des matériaux correspondant aux critères exigés. Parmi eux, l'incorporation des charges végétales au sein des polymères, ce qui nous mène à des matériaux dits biocomposites.

Les composites à matrice thermoplastique trouvent de nombreuses applications dans tous les domaines en raison de leur meilleure résistance spécifique, un faible coût, une faible densité, une bonne tenue à la corrosion et une faible conductivité thermique**[1-3]**.

La grande consommation des matériaux composites de longue durée de vie, a un impact sur la pollution de l'environnement. Ce problème a poussé les scientifiques à substituer ces matériaux traditionnels par des composites biodégradables en incorporant des charges végétales.

Le but de ce travail est la réalisation d'un composite biodégradable à base de polyéthylène recyclé renforcé par un mélange de charges (SiO_2/ farine de cupule de gland) et d'étudier les effets du taux de la charge végétale utilisée sur les propriétés des biocomposites obtenus **[4-6].**

Les résines polyéthylènes (PE) ont fait l'objet de nombreuses études par le passé, c'est pourquoi dans cette étude, nous ferons le point sur les connaissances acquises sur leurs

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

composites en essayant d'incorporer une charge minérale(SiO_2) et une charge végétale (farine de cupule de gland:.

2. Expérimentale

2.1. Les matériaux utilisés

- Le Polyéthylène basse densité recyclé, (PEBD r). C'est un produit commercialisé sous la marque ***B-24*** vendue par ***« l'Entreprise Nationale des Industries Pétrolières (ENIP)»*** de Skikda, qu'on a recyclé 2 fois au niveau de notre laboratoire.

- SiO_2 non traitée

- La charge végétale: on a utilisé une charge locale : La cupule de gland

La cupule est une sorte de coupe qui entoure la fleur ou le fruit de certains végétaux comme les glands des chênes (récoltés entre fin septembre / octobre). La récolte de cupule de gland utilisé c'est effectuée au niveau de la région de **Tizi-Ouzou** (village **Leghrous**).



Figure. 1 : Cupules de gland de chêne

2.2. Elaboration des matériaux composites

-Le traitement de la farine de cupule de gland a été réalisé en introduisant la farine de cupule de gland qui a été séchée dans une étuve à 105°C pendant 48 heures, dans une solution de toluène /éthanol (2v/1v) avec vive agitation pendant 24 heures à température ambiante. Après filtration, la farine de cupule de gland récupérée a été lavée avec l'eau distillée plusieurs fois puis séchée dans une étuve à 80°C pendant 48heures. La farine de cupule de gland obtenue a été traitée par l'acide stéarique, l'imprégnation a été faite par une solution de toluène à 80C° pendant 24 heures, puis séchée à 105°C pendant 24heures.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

-Pour élaborer nos matériaux composites, On a utilisé un brabender, les bio-composites ont été obtenus en introduisant 40g du mélange PE/SiO_2/ farine de cupule de gland traitée (CG) (qui a été séchée pendant 24h dans une étuve à 90 °C) dans la chambre du plastographe à une température de 190°C pendant 12 minutes, afin d'être malaxés à l'état fondu dans le brabender.

Ces biocomposites sont désignés par 2 formulations : PE/5SiO_2/CG et PE/10SiO_2/CG. Les biocomposites obtenus sont broyés séparément dans un broyeur de marque DREHER BRABENDER, pour préparer les éprouvettes des biomatériaux élaborés. Les éprouvettes destinées à la mesure des propriétés mécaniques ont été préparées par compression sur une presse type « *Controlab* » à 190°C et sous une pression de 150 kg/cm^2 pendant un temps total égal à 10 minutes (3 minutes pour le préchauffage et 7 minutes concernant la compression).

3. Caractérisations mécaniques

3. 1. Essai de traction

Les essais de traction ont été effectués sur une machine universelle d'essai mécanique type « *ZWICK modèle matériel Prufung 1445* » assistée par un microordinateur. Les éprouvettes sont préparées selon les spécifications de la norme A.S.T.M. D-638. L'éprouvette de géométrie parfaitement définie est encastrée à deux extrémités dans des mâchoires. L'une de ces mâchoires est fixe, l'autre est mobile qui est reliée à un système d'entraînement à vitesse de déplacement égale à 25 mm/ min. Les cinq essais ont été effectués dans les conditions normales de température et de pression.

3. 2. Résistance au Choc

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil et qui consiste fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau et un emplacement pour éprouvette, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc. L'éprouvette préparée selon la norme ISO R180, est encastrée à l'une de ses extrémités entre deux mâchoires et percutée à l'autre extrémité. L'entaille que l'on introduit comme amorce de rupture pour concentrer les contraintes et fragiliser l'éprouvette est de 1 mm. Le choc est donné au centre de l'éprouvette par un marteau de 7,5 Kg. Cinq essais ont été réalisés, puis une valeur moyenne est calculée.

4. Résultats et discussions

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Les variations du module d'élasticité (E) en traction pour les composites PEr/5SiO_2/CG en fonction du taux de CG sont représentées dans la **figure 2.**

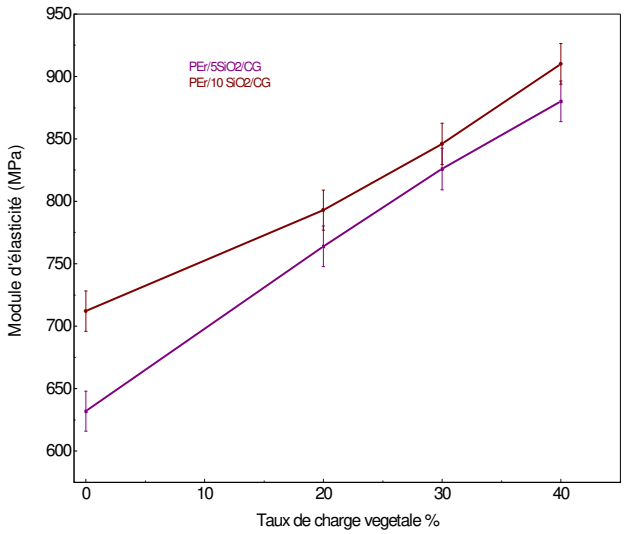


Figure.2: Variations du module d'élasticité du PEr/SiO_2/CG en fonction du taux de CG

Les variations de l'allongement à la rupture du PEr/SiO_2/CG en fonction du taux de CG sont représentées dans la **figure 3.**

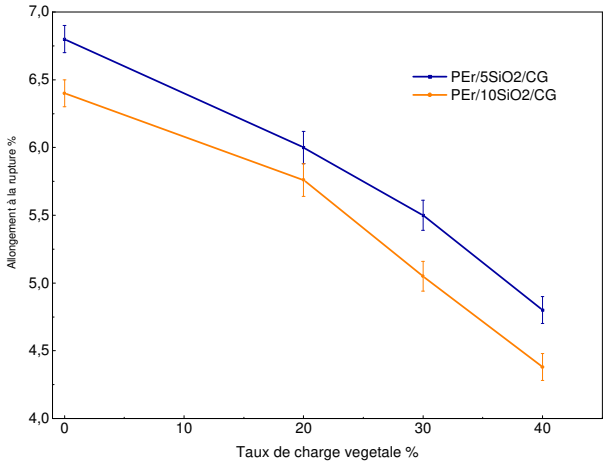


Figure .3: Variations de l'allongement à la rupture du PEr/SiO_2/CG en fonction du taux de CG

On remarque une augmentation du module d'élasticité des biocomposites PEr/SiO_2/CG avec l'incorporation de la farine de cupule de gland. Cet effet de renforcement, met en évidence une certaine adhésion entre les différents constituants des biocomposites PEr/SiO_2/CG.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Les variations de la résistance au choc Izod (a_k) pour des échantillons avec entailles pour les biocomposites PEr/SiO_2/CG en fonction du taux de CG sont représentées dans la **figure 4.**

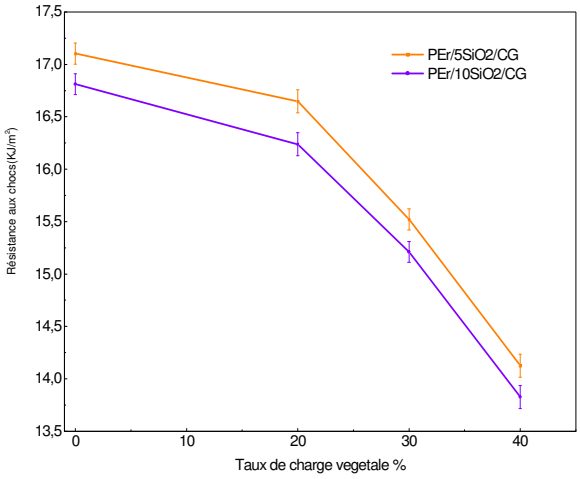


Figure.4: Variations de la résistance au choc Izod (a_k) du PEr/SiO_2/CG en fonction du taux de CG

L'ajout d'une charge organique (la farine de cupule de gland) au composite à base d'un polymère recyclé conduit à une diminution de la résistance au choc et de l'allongement à la rupture.

Une décroissance de la résistance au choc est observée pour tous les biomatériaux. Cette importante chute s'explique par une transition ductile-fragile dans le comportement des biomatériaux.

5. Conclusions

- La réalisation des composites est un processus complexe, en effet la non miscibilité des composants entre eux a été un frein au développement de cette catégorie de matériaux.

-Dans un souci de protection de l'environnement et de santé publique, les composites tendent à intégrer un caractère écologique.

-Des recherches ont porté leur attention sur les composites renforcés par les charges végétales.

-Ces biocomposites présentent des propriétés mécaniques susceptibles d'être utilisées dans les domaines techniques et dans de nombreux secteurs d'activités (automobile, bâtiment).

6. Références

[1] G. Renard, A.E. Poitou. Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère. Paris: Lavoisier, 2005, p. 22-130.

[2] P, K, Mallick, Composites Engineering Handbook. NY, USA: Marcel Dekker, 1997, p. 57-115

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

[3]L.Latreche, N. Haddaoui, M.E.Cagiao ,Russian Journal of Applied Chemistry89,10(2016)1713-1721.

[4] D. C. Miles, et J. H. Briston, "Technologie des Polymères". Dunod, Paris, 1968.

[5] L.Latreche, N.Haddaoui, M.E.Cagiao,Revue Roumaine de Chimie 62,3(2017)267-276.

[6] J. M. Berthelot, "Composite Materials Mechanical Behavior and Structural Analysis". Springer, Berlin, 1998.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

SYNTHESE VERTE DE (*R*)-4-CHROMANOL PAR RESOLUTION CINETIQUE ENZYMATIQUE

Nedjma MELAIS
Ecocompatible Asymmetric Catalysis Laboratory. Badji Mokhtar Annaba-University. B.P 12, 23000 Annaba, Algeria. Département de chimie - Faculté des Sciences Université 20 août 1955 Skikda Bp 26 Route El-Hadaiek 21000 Algeria. nmelais@yahoo.fr

Mourad BOUKACHABIA
[b] Département de chimie - Faculté des Sciences Université 20 août 1955 Skikda Bp 26 Route El-Hadaiek 21000 Algeria.

Louisa ARIBI-ZOUIOUECHE
[b] Département de chimie - Faculté des Sciences Université 20 août 1955 Skikda Bp 26 Route El-Hadaiek 21000 Algeria.

Olivier RIANT
IMCN/MOST. Université Catholique de Louvain, Belgique.

Résumé:

Dans ce travail, nous rapportons une nouvelle procédure d'activation pour l'acylation de 4-chromanol catalysée par la lipase en utilisant l'anhydride succinique. Le 4-chromanol est obtenu avec une énantiosélectivités élevé **E >200** avec les deux modes d'activation, irradiation micro-ondes et ultrasons. La durée de réaction est réduite par rapport au chauffage classique avec un meilleur contrôle de la sélectivité de la ***PCL*** de la lipase (**de 96h à 6 h seulement**). Sous irradiation micro-ondes, avec de l'anhydride succinique et de la lipase ***PCL*** nous avons obtenu l'énantiomère *R* de **4-chromanol** avec un excè énantiomérique ee_p >99% et une sélectivité **E >200**.

Mots clés : Ultrasons, microonde, enzyme.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Introduction :

L'obtention des alcools secondaires hétérocycliques sous leurs formes optiquement enrichies est très importante pour la synthèse de composés biologiquement actifs. Ils présentent un intérêt potentiel en chimie thérapeutique ou en chimie des arômes. **[1][2].**

De ce fait, le souci majeur des chimistes est de mettre en œuvre des procédés permettent la préparation aisée de quantité substantielles de composés optiquement purs, et ce, par le développement de méthodes ou par l'étude de paramètres susceptibles d'influer favorablement sur l'efficacité catalytique de ces enzymes dans le cadre d'une chimie douce et respectueuse de l'environnement.

Le dédoublement cinétique enzymatique des alcools secondaires hétérocycliques à chiralité centrales en utilisant de nouveaux types d'agents acylants, notamment les anhydrides d'acides **[3]** permettent de séparer aisément par extraction liquide-liquide, le produit formé (ester-acide) de l'alcool n'ayant pas réagi, mais les sélectivités sont généralement faibles avec ce type d'agent acylant.

Objectifs de l'étude :

Les axes de recherche de notre laboratoire sont orientés sur la synthèse de molécules énantiopures par catalyse énantiosélective dans des conditions de chimie verte. L'autre objectif de recherche est de mieux comprendre le mode d'action des lipases dans les réactions de dédoublement cinétique enzymatique par l'étude de différents éléments susceptibles d'influer directement sur la réactivité et la sélectivité des lipases vis-à-vis de nos modèles d'étude.

L'étude de la réaction de dédoublement cinétique a été effectuée sur un alcool secondaire hétérocyclique, avec la lipase de ***Pseudomonas cepacia (PCL)*** en introduisant un anhydride d'acide (l'anhydride succinique AS) en tant qu'agent acylant.

Le recours aux anhydrides d'acides et à *l'anhydride succinique* en particulier comme agents d'acylation s'avère être une alternative très intéressante de séparer les énantiomères par simple extraction qui permet de contourner cet inconvénient**. [4-7]** Cette méthode permet de récupérer l'alcool qui n'a pas réagi dans la phase organique (***schéma 1***) et l'acétate produit

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

sous forme d'un hemi-ester récupéré dans la phase aqueuse et qui est aisément récupéré par un simple lavage basique.

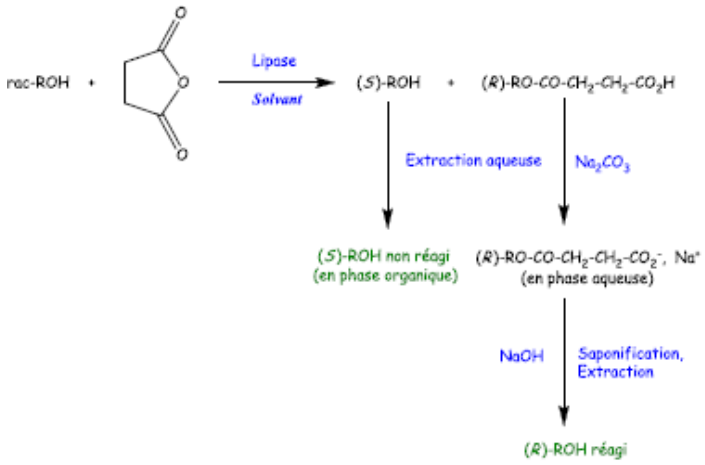


Schéma 1 : *Acylation enzymatique avec l'anhydride succinique.*

Dans ce travail, nous examinons l'effet de l'anhydride succinique comme agent acylant sur la réactivité et la sélectivité des lipases dans la réaction de dédoublement cinétique, sur l'alcool benzylique hétérocyclique le *(R/S)*-4-chromanol **(*schéma 2*)**, dans des conditions d'activations non conventionnelles, comme l'irradiation micro-ondes et les ultrasons.

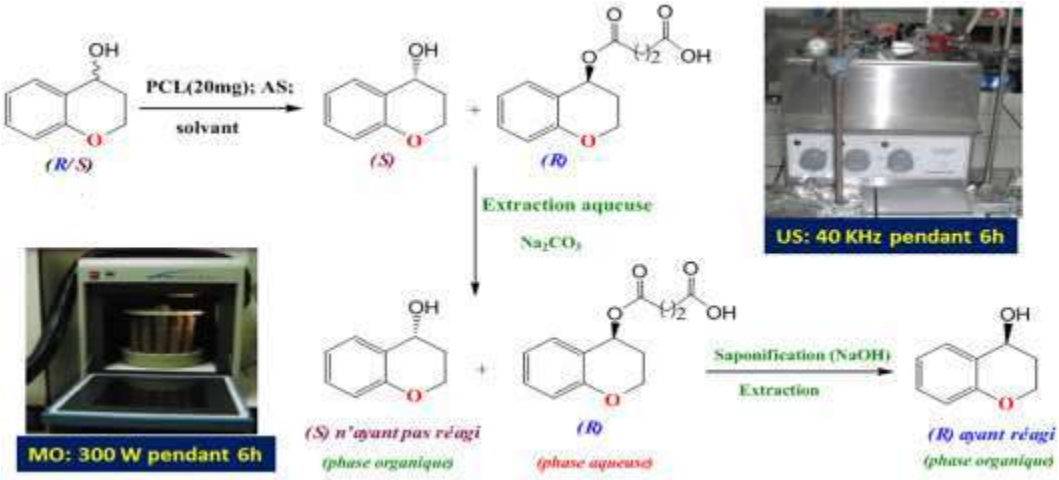


Schéma 2 : *réaction de transestérification de (R/S)-4-chromanol dans les conditions micro-ondes et ultrasons.*

Partie expérimentale :

Procédure générale de transesterification catalysée par une lipase :

Chauffage conventionnel :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Les réactions de dédoublement cinétique enzymatique de l'alcool secondaire hétérocyclique ont été effectué sur une milli mole d'alcool racémique avec une quantité équimolaire d'anhydride succinique dans l'Et2O, à 40°C. L'agitation a été maintenue 4 jours.

Les deux énantiomères optiquement enrichis, à savoir, l'alcool n'ayant pas réagi avec l'anhydride succinique et celui ayant réagi avec l'anhydride succinique pour donner un ester hemisuccinate (***schéma 2***). La solution a été filtrée sur célite pour éliminer l'enzyme. Afin de séparer les deux constituants des mélanges dans deux phases différentes, après extraction liquide-liquide avec une solution saturée de Na_2CO_3 et saponification de la phase aqueuse avec NaOH afin de subir une deuxième extraction, on obtient les deux énantiomères de l'alcool.

Le rendement chimique donné est celui obtenu après achèvement de la réaction enzymatique, filtration du biocatalyseur, et séparation des deux énantiomères alcool ayant réagit et alcool n'ayant pas réagi par extraction liquide-liquide.

Les excès énantiomèriques des deux alcools sont évalués au moyen de la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) sur colonne ayant pour phase stationnaire chirale la cellulose diméthyl-phényl carbamate (***Chiracel® ODH***).

Chauffage sous micro-ondes :

Un mélange équimolaire d'alcool racémique et de l'anhydride succinique est solubilisé dans **3 ml** de solvant dans un tube de 10-20 ml adapté au four micro-ondes. 20 mg de ***PCL*** est ajouté à ce mélange réactionnel puis le tube est refermé et placé dans le four micro ondes. Le four est chauffé à une fréquence de **300 W** pour atteindre une température de **40°C** pendant **6 heures** de réaction. Le même mode opératoire est suivi pour les conditions conventionnelles qui seront dans ce cas une agitation magnétique dans un bain d'huile chauffé à 40°C.

Chauffage sous ultrasons :

Un mélange équimolaire d'alcool racémique et d'anhydride succinique est solubilisé dans le solvant, la ***PCL*** (20 mg) est ajouté à ce mélange réactionnel puis le tube est refermé et placé dans un bain à ultrasons avec une fréquence de 40Khz à une température de **40°C** durant **6 heures**.

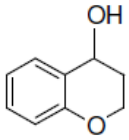
Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Résultats et discussion :

Nous avons comparé la réaction de dédoublement cinétique avec l'AS sur notre substrat sous activation conventionnelle/et sous micro-ondes et sous ultrasons.

Les résultats obtenus sont réunis dans le tableau suivant :

Tableau : *Dédoublement cinétique avec* ***PCL*** *et* ***AS*** *dans* ***Condition conventionnel/ Micro-ondes/ultrasons.***

Entrée	Substrat	Condition	ees[(d)](Rdt)[(e)]%	eep[(d)](Rdt)[(e)]%	C[(f)](%)	E
1		**Cond . Conv[(a)]**	**5 (90)**	**76 (5)**	**6**	**7**
2		**Micro-ondes[(b)]**	**46 (68)**	**99 (30)**	**32**	**>200**
3		**Ultrasons [(c)]**	**52 (70)**	**>99 (30)**	**34**	**340**

(a) condition conventionnel : alcool/AS (1/1), 20 mg de *PCL*, 3ml Et2O, 6h. **(b)** condition MO : alcool/AS (1/1), 20 mg de *PCL*, 3ml Et2O, 300W, 6h. **(c)** condition ultrasons : alcool/AS (1/1), 20 mg de *PCL*, 3ml Et2O, 40 kHz, 6h**. (d)** excès énantiomériques sont mesurés par HPLC sur colonne *Chiracel* ODH. **(e)** : les rendements chimiques sont calculés après extraction. **(f)** : taux de conversion : C=eeS/eeP+ees ; facteur de sélectivité E= Ln [(1-C) (1-ees)] /Ln [(1-C) (1+ees)].

L'utilisation de l'anhydride succinique comme agent d'acylation sous irradiation ultrasons ou micro-ondes avec ***PCL*** a permis d'obtenir le (R) -4-chromanol sous forme optiquement pure (ee >99%) avec une sélectivité élevée E >200 avec la PCL. La durée de réaction est réduite par rapport au chauffage classique avec un meilleur contrôle de la sélectivité de la PCL de la lipase. Cette méthode est avéré être propre, rapide, alternative intéressante, et facilite l'utilisation d'un anhydride cyclique, par micro-ondes ou ultrasons en particulier avec des alcools secondaires.

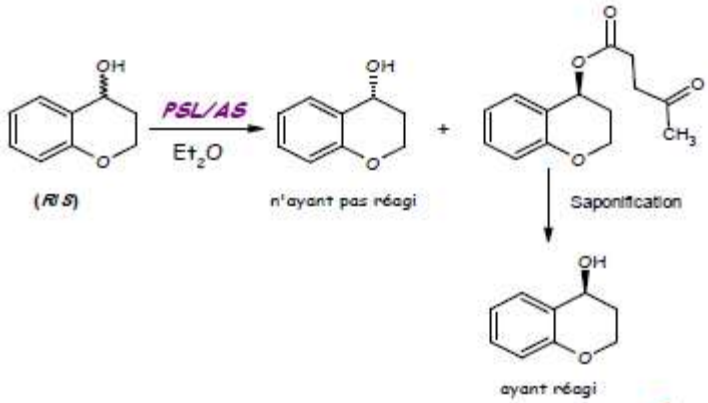
L'amélioration apportée par les micro-ondes peut être expliquée par la quantité de chaleur libérée et qui est directement liée à la capacité de la matrice elle-même pour s'aligner avec la fréquence du champ appliqué. L'irradiation micro-onde efficace conduit à un chauffage in situ, ce qui entraîne une distribution uniforme de la température dans toute la masse de la réaction. Il est donc probable que des modifications mineures dans la structure de conformation enzyme peuvent également améliorer l'accès de réactif au site actif, par rapport à un chauffage classique**. [8]**

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

L'irradiation ultrasonique influe fortement sur la réactivité et la sélectivité de la ***PCL*** pour 4-chromanol. Ça peut être due à un phénomène chimique provoqué par les irradiation ultrasons basées sur la formation de radicaux libres par fragmentation du solvant, ainsi que la chaleur générée par ultrasons (phénomènes de cavitation) peuvent interagir avec l'activité enzymatique et sa stabilité.**[9]**

L'effet l'irradiation ultrason induit une stabilité et une meilleure affinité du complexe enzyme/substrat pour ce type de réaction**,[10]** c'est ce qui doit se produire avec notre substrat

Le ***schéma 3*** présente une comparaison des trois modes d'activations mis en oeuvre pour le dédoublement cinétique du 4-chromanol par l'anhydride succinique avec la ***PCL***, dans l'éther.



	ee_s	ee_0	C	E
Cond Conv: 40°C	5%	76%	6%	7
Cond M O: 300 W	46%	99%	32%	252
Cond U S: 40 KHz	52%	>99%	34%	340

Schéma 3 : *Comparaison des trois modes d'activation.*

Conclusion :

L'obtention des alcools secondaires hétérocycliques sous leurs formes optiquement enrichies est très importante pour la synthèse de composés biologiquement actifs.

Dans ce chapitre, nous rapportons une nouvelle procédure d'activation pour l'acylation des alcools secondaires hétérocycliques catalysée par la lipase en utilisant l'anhydride succinique. Cet agent d'acylation mis sous activation par ultrasons ou micro-ondes avec la ***PCL*** a permis une résolution des alcools hétérocycliques **1**, **2** et **3** sous forme énantiomériquement enrichi avec une très haute sélectivité. Ces protocoles satisfaire plusieurs principes de la chimie verte:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

(**1**) le mode d'activation qui optimisent le temps (**de 96h à 6 h seulement**), (**2**) l'accès au produit de la réaction (les deux énantiomères) par une simple extraction liquide-liquide qui réduit l'utilisation de solvants.

Acknowledgements

Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research (FNR 2000 and PNR), Fund for Scientific Research—FNRS are gratefully acknowledged for financial support of this work. Catholic University of Louvain is acknowledged for a grant ‘‘cooperation development’’ to Nedjma MELAIS.

References:

[1] B. G. Davis, V. Boyer, *Nat. Prod. Rep*., **2001**, 18, 618-640.

[2] X. Fernandez, S. Kerverdo, E. Dunach, L.L. Cuvelier, *L’actualité chimique*, **2002**, 4-13, 6.

[3] Debbeche. H., Toffano. M.,Fiaud. J-C., Aribi-Zouioueche. L ; *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic* 66 ; **2010**; 319–324.

[4] Y. Terao, K. Tsuji, M. Murata, K. Achiwa, T. Nishio, N. Watanabe, K. Seto ; *Chem. Pharm. Bull.*, **1989**, 37, 1653–1655 **;**

[5] J.-C. Fiaud, R. Gil, J.-Y. Legros, L. Aribi-Zouioueche, W. A. Köenig ; *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 6967–6970 ;

[6] A. L. Gutman, D. Brenner, A. Boltanski ; *Tetrahedron : Asymmetry*, **1993**, 4, 839-844 ;

[7] N. Bouzemi, H. Debbeche, L. Aribi-Zouioueche, J.-C. Fiaud ; *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 627–630.

[8] P. Mazo, L. Rios, D. Estenoz,M. Sponton. *Chemical Engineering Journal* **2012**, 185-186347–351.

[9] Kwiathowska. B ; Bennet. J ; Akunna. J ; Walker. G; Bremner. D; *Biotechnology Advances*; **2011**; 29; 768-780.

[10] Melais, N., Boukachabia, M., Aribi-Zouioueche, L., Riant, O. (**2015**). Easy preparation of enantiomerically enriched heteroaromatic alcohols through lipase-catalyzed acylation with succinic anhydride under unconventional activation. *Bioprocess and biosystems engineering*, 1-10.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

NON-RELATIVISTIC TREATMENT OF KRATZER POTENTIAL PROBLEM USING FEYNMAN FORMULATION OF QUANTUM MECHANICS "PATH INTEGRAL"

Salah Eddine AID

PhD student, Department of Physics, Faculty of Science, Hassiba Benbouali University, Chlef, Algeria. Mechanics and Energy Laboratory, E-mail: s.aid@univ-chlef.dz

Hocine BOUKABCHA
Lecturer A, University of Khemis Miliana, Khemis Miliana 44225, Algeria.Energy and Intelligent Systems Laboratory, E-mail: boukabcha02@yahoo.fr

Abstract:

The Kratzer potential is a potential function plays an important role in understanding the structure of diatomic molecules, in this study, we solve the Schrödinger equation for the Kratzer potential using the path integral method of the famous theoretical physicist Richard Feynman. A direct solution of the propagator related to this problem was not available due to the difficulty of dealing with the centrifugal terms $1/r$ and $1/r^2$, which made us resort to the Duru-Kleinert method, where we performed a spatial transformation followed by another temporal one, which enabled us to adapt the problem understudy and turn it into a radial harmonic oscillator problem in which the path integral is solvable. The energy eigenvalues and corresponding eigenfunctions are extracted from the poles of the Green function associated with our potential and its residues, respectively. It should also be noted that the results were obtained without using approximations to centrifugal terms, and they are, however, inclusive of even the cases $l\neq0$ and are fully consistent with the results of previous studies that dealt with this potential in other methods.

Key words: path integral, propagator, Green function, Kratzer potential, Duru-Kleinert method.

الملخص :

يلعب كمون كراتزر Kratzer دورا هاما في فهم بنية الجزيئات ثنائية الذرة ، قمنا في هذه الدراسة بحل معادلة شرودينغر من أجل كمون كراتزراعتمادا على طريقة تكامل المسار path integral للفيزيائي النظري ريتشارد فاينمان R. Feynman. الحل المباشر للناشر propagator المتعلق بهذه المسألة غير متيسر بسبب صعوبة التعامل مع الحدود المركزية $1/r$ و $1/r^2$، ما جعلنا نلجأ إلى طريقة Duru-Kleinert ، إذ أجرينا تحويلا فضائيا للمتغير وأتبعناه بآخر زماني، وهو الأمر الذي مكننا من تكييف المسألة قيد الدراسة وتحويلها إلى مسألة هزاز توافقي قطري يكون فيها تكامل المسار قابلا للحل. القيم الخاصة للطاقة والدوال الخاصة الموافقة لها استُخرجت من أقطاب دالة غرين لهذه المسألة ورواسبها على الترتيب. تجدر الإشارة إلى أن النتائج التي حصلنا عليها كانت دون استعمال تقريبات للحدود $1/r$ و $1/r^2$ وهي –مع ذلك- شاملة حتى للحالات $l \neq 0$ ومتوافقة تماما مع نتائج الدراسات السابقة التي تناولت هذه المسألة بطرق أخرى متعددة.

الكلمات المفتاحية : تكامل المسار ، الناشر ، دالة غرين ، كمون كراتزر ، طريقة Duru-Kleinert.

مقدمة:

إن دراسة دالة كمون في كل من الحالتين النسبوية وغير النسبوية ليعد من المواضيع التي لقيت اهتماما بالغا لدى الباحثين الفيزيائيين في السنوات الأخيرة ، تعتمد الدراسة النسبوية على حل كل من معادلتي ديراك وكلين غوردن من أجل دالة الكمون المعتبرة بينما تستند الدراسة غير النسبوية على حل معادلة شرودينغر Schrödinger، تهدف هذه الدراسات

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

إلى إيجاد كل من عبارات القيم الخاصة للطاقة وعبارات الدوال الخاصة لما لها من الأهمية الكبيرة في مجالات عدة في الفيزياء والكيمياء.

في هذا السياق ، عالج الكثير من الباحثين على مر السنين عددا من دوال الكمون التي اقترحت لتساعد على بناء تصور تام حول بنية المادة وعلى تقديم نموذج رياضي لقوى التفاعلات على المستوى الجزيئي الذري وحتى النووي من أجل تفسير للظواهر والنتائج التجريبية في المختبرات. (Diaf & Hachama, 2013; Amrouche, et al., 2017; Diaf, et al., 2018; Bakhti, et al., 2019; Diaf & Lassaut, 2014; Khodja, et al., 2018; Benamira, et al., 2007; Ikhdair. & Sever, 2007; Falaye, 2012; Falaye, et al., 2013)

يهدف هذا البحث إلى الدراسة غير النسبوية لمسألة كمون كراتزر ، باستعمال صياغة تكامل المسار.كمون كراتزر هو دالة كمون مركزية اقترحها لأول مرة الفيزيائي أدولف كراتزرAdolf Kratzer (Kratzer, 1920) ليكون له فيما بعد دور بارز في فهم بنية الجزيئات ونمذجة التفاعلات بين الذرات. تعطى دالة كمون كراتزر بالعلاقة التالية:

$$V_K(r) = -2D_e\left(\frac{r_e}{r} - \frac{1}{2}\frac{r_e^2}{r^2}\right), \quad (1)$$

حيث: r_e طول الرابطة عند التوازن وD_e طاقة التفكك.

صياغة فاينمان لميكانيك الكم:

تعتمد صياغة تكامل المسار التي نشرها لأول مرة ريتشارد فاينمان (Feynman, 1948) على الناشر propagator الذي يعد الأداة الأساسية التي تحتوي أهم المعلومات بخصوص الجملة المدروسة ، الناشر هو دالة رياضية تعطي سعة احتمال انتقال جسيم من الموضع r_a في اللحظة t_a مثلا إلى موضع آخر r_b في اللحظة t_b ، وهو يعرف بالعبارة التالية:

$$K(r_b,t_b;r_a,t_a) = \langle r_b|\hat{U}(t_b,t_a)|r_a\rangle, \quad (2)$$

حيث $\hat{U}(t_b,t_a)$ هو مؤثر التطور الذي يأخذ العلاقة التالية:

$$\hat{U}(t_b,t_a) = exp\left(\frac{-i}{\hbar}HT\right), \quad (3)$$

$$T = t_b - t_a$$

إذا كان الكمون قيد الدراسة كمونا قطريا له تناظر كروي -كما هو في حالتنا- فإنه من المستحسن كتابة الناشر في الإحداثيات الكروية وذلك كالآتي (I.H.Duru & H.Kleinert, 1979) :

$$K(\vec{r_b},t_b;\vec{r_a},t_a) = \frac{1}{r_b r_a}\sum_{l=0}^{\infty}\frac{2l+1}{4\pi}K_l(r_b,t_b;r_a,t_a)P_l(cos\Theta), \quad (4)$$

حيث $K_l(r_b,t_b;r_a,t_a)$ هو الناشر القطري الذي يأخذ الشكل التالي:

$$K_l(r_b,t_b;r_a,t_a) = \lim_{N\to\infty}\left(\frac{M}{2i\pi\hbar\varepsilon}\right)^{\frac{N+2}{2}}\left[\prod_{j=1}^{N}\int_0^{\infty}dr_j\right]\exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{A}_N\right), \quad (5)$$

حيث

$$\begin{cases} t_b = t_{N+1} \ ; t_a = t_0 \\ r_b = r_{N+1} \ ; r_a = r_0 \end{cases}, \quad (6)$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

و $\mathcal{A}_N$ ما هو إلا الفعل الذي يعطى بالعلاقة التالية:

$$\mathcal{A}_N = \sum_{j=1}^{N+1}\left[\frac{M}{2\varepsilon}(\Delta r_j)^2 - V_{eff}(r_j)\varepsilon\right], \quad (7)$$

المقدار $V_{eff}(r_j)$ الداخل في عبارة الفعل يدعى الكمون الفعال ويعطى بالعلاقة التالية:

$$V_{eff}(r) = \frac{\hbar^2}{2M}\frac{l(l+1)}{r^2} + V_R(r), \quad (8)$$

التحدي القائم هنا هو مكاملة الناشر القطري المتعلق بالكمون قيد الدراسة ، لأن النجاح في ذلك يعني سهولة استخراج القيم الخاصة لطاقة الجملة وكذا الدوال الخاصة لها ، إذ أن :

$$K_l(r_b, t_b; r_a, t_a) = \sum_n exp\left(\frac{-i}{\hbar}E_n T\right)\psi_n(r_b)\psi_n^*(r_a), \quad (9)$$

أي أن الناشر له علاقة مباشرة بالدوال الخاصة وقيم الطاقة الخاصة ، وهذا ما يؤكد أنه يحمل كل المعلومات الديناميكية للجملة الكمية.

في هذه المرحلة يمكننا أن نعرف دالة غرين القطرية كالآتي:

$$G_l(r_b, r_a; E) = \int e^{i\frac{ET}{\hbar}} K_l(r_b, r_a; T)dT, \quad (10)$$

ما يعني أن دالة غرين القطرية تمثل تحويل فوريه Fourier Transform للناشر القطري.

لتسهيل التعامل مع العلاقة (10) نعرف مقدارا جديدا يسمى الـ promotor ويأخذ الشكل الموالي:

$$P_l(r_b, r_a; T) = e^{i\frac{ET}{\hbar}} K_l(r_b, r_a; T), \quad (11)$$

أي

$$P_l(r_b, t_b; r_a, t_a) = \lim_{N\to\infty}\left(\frac{M}{2i\pi\hbar\varepsilon}\right)^{\frac{N+1}{2}}\left[\prod_{j=1}^{N}\int_0^{\infty} dr_j\right]\exp\left(\frac{i}{\hbar}\mathcal{A}^E\right), \quad (12)$$

مع العبارة الجديدة للفعل:

$$\mathcal{A}^E = \int_0^T\left[\frac{M}{2}\dot{r}^2 - V_{eff}(r_j) + E\right]dT. \quad (13)$$

علاوة على العبارة (10) فإنه اعتمادا على العلاقتين (9) و(10) نستطيع كتابة دالة غرين كما يلي:

$$G_l(r_b, r_a; E) = \sum_n \frac{\psi_n(r_b)\psi_n^*(r_a)}{E - E_n + i\varepsilon}, \quad (14)$$

أين يظهر جليا أن طيف الطاقة يمثل أقطاب دالة غرين وتمثل الدوال الخاصة رواسبها.

فيتضح لنا أن الحصول على العبارة النهائية لدالة غرين يسمح لنا باستخراج أهم المعلومات الخاصة بالجملة المدروسة على غرار طيف الطاقة والدوال الخاصة الموافقة له.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

التطبيق على كمون كراتزر:

في هذا الجزء من المقال سوف نعمد إلى تطبيق صياغة فاينمان على كمون كراتزر ، الذي عرفناه سابقا .

إذا أخذنا عبارة كمون كراتزر في الحسبان (1)، فإننا نحصل على عبارة الكمون الفعال التالية:

$$V_{eff}(r) = \frac{\hbar^2}{2M}\frac{l(l+1)}{r^2} - 2D_e\left(\frac{r_e}{r} - \frac{1}{2}\frac{r_e^2}{r^2}\right), \quad (15)$$

والتي نختصرها في العبارة التالية:

$$V_{eff}(r) = \frac{A}{r} + \frac{B}{r^2}, \quad (16)$$

حيث الثابتان A و B يأخذان الصيغتين التاليتين:

$$\begin{cases} A = -2D_e r_e; \\ B = \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2M} + D_e r_e^2 \end{cases}, \quad (17)$$

إن مكاملة الناشر بنجاح لهو من الصعوبة بمكان جعله المرحلة الحاسمة في حل المسألة المدروسة إذ أن عدد المسائل التي تم حلها مباشرة باستعمال هذه الصياغة محدود جدا بسبب التعقيد الذي تتميز به عملية مكاملة الناشر في أغلب الكمونات المتداولة بين الفيزيائيين.

كان الباحثان Kleinertو Duru أول من فتح الباب الواسع لتجاوز هذا العائق ، حيث عمدا إلى استعمال تحويل للمتغيرات الزمنية والمكانية ونجحا في حل مسألة ذرة الهيدروجين (I.H.Duru & H.Kleinert, 1979) ، وهي الطريقة التي تتابع عليها الباحثون فيما بعد وأغلب الدراسات بنيت على هذه الفكرة التي عرفت بطريقة Duru-Kleinert.

إذن تعتمد هذه الطريقة على إجراء تحويل مكاني وإتباعه بآخر زماني للمرور من الناشر الحالي إلى ناشر آخر أكثر قابلية للحل.

نقترح في هذه المسألة إجراء التحويل المكاني التالي:

$$r = h(q) = \frac{1}{4}q^2, \quad (18)$$

متبوعا بالتحويل الزماني المحلي التالي:

$$t \to s \Leftrightarrow dt = \left[h'(q(s))\right]^2 ds, \quad (19)$$

وبناء على هذين التحويلين تأخذ دالة غرين القطرية الصيغة:

$$G_l(q_b, q_a; E) = \frac{i}{\hbar}\left[h'(q_a)h'(q_b)\right]^{1/2}\int_0^S P_l(q_b, q_a; s)\,ds, \quad (20)$$

حيث الـ *promotor* $P_l(q_b, q_a; s)$ بعد التحويل الزمكاني يكتب على الصورة التالية:

$$P_l(q_b, q_a; s) = \int Dq(s) exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_0^S \left\{\frac{M}{2}\dot{q}^2 - h'^2\left(V_{eff}(q) - E\right) - \Delta V(q)\right\} ds\right], \quad (21)$$

أين المقدار $\Delta V(q)$ يمثل التصحيح الكمي الناتج عن التغيير في المتغيرات (Kleinert, 2006)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

$$\Delta V(q) = \frac{\hbar^2}{8M}\left(3\frac{h'^2}{h^2} - 2\frac{h''}{h}\right) = \frac{3\hbar^2}{8M}\frac{1}{q^2}, \quad (22)$$

ليصبح الكمون الفعال بعد ذلك كالآتي:

$$V_{eff}(q) = \frac{4A}{q^2} + \frac{16B}{q^4}, \quad (23)$$

لذلك فإن :

$$h'^2\left(V_{eff}(q) - E\right) + \Delta V(q) = A + \left(4B + \frac{3\hbar^2}{8M}\right)\frac{1}{q^2} - \frac{E}{4}q^2, \quad (24)$$

وهو ما يقودنا إلى الصيغة النهائية للـ *promotor*:

$$P_i(q_b, q_a; S) = \int Dq(s) exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_0^S \left\{\frac{M}{2}\dot{q}^2 - \left(\left(4B + \frac{3\hbar^2}{8M}\right)\frac{1}{q^2} - \frac{E}{4}q^2\right)\right\}ds\right] \times exp\left[-\frac{i}{\hbar}AS\right], \quad (25)$$

لتكييف المسألة وتوضيحها أكثر نجري التحويلات التالية:

$$\begin{cases} -\frac{E}{4} = \frac{M}{2}\omega^2; \\ 4B + \frac{3\hbar^2}{8M} = \frac{\hbar^2}{2M}\left(\mu^2 - \frac{1}{4}\right); \\ \tilde{E} = -A, \end{cases} \quad (26)$$

بمعنى أن :

$$\begin{cases} \omega = \sqrt{\frac{-E}{2M}}; \\ \mu = \sqrt{1 + \frac{8MB}{\hbar^2}}; \\ \tilde{E} = -A, \end{cases} \quad (27)$$

يمكننا الآن عرض الـ *promotor* بالمتغيرات الجديدة على الشكل التالي الأكثر ملاءمة :

$$P_i(q_b, q_a; S) = \int Dq(s) exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_0^S \left\{\frac{M}{2}\dot{q}^2 - \frac{\hbar^2}{2M}\left(\mu^2 - \frac{1}{4}\right)\frac{1}{q^2} - \frac{M}{2}\omega^2 q^2\right\}ds\right] \times exp\left[\frac{i}{\hbar}\tilde{E}S\right], \quad (28)$$

إنّ المتأمل في هذه العبارة للـ *promotor* يجد أنها مألوفة جدا ، فهي تمثل الـ *promotor* الخاص بمسألة هزاز توافقي قطري ذي طاقة $\tilde{E}$ ونبض ω وكتلة مختزلة μ ، وهي من المسائل المعدودة التي تم حلها سابقا بطريقة مباشرة اعتمادا على صياغة تكامل المسار (Peak & Inomata, 1969) .

إذن دالة غرين القطرية سوف تأخذ الشكل التالي :

$$G_i\left(q_b, q_a; \tilde{E}\right) = \frac{i}{\hbar}$$

$$\times \int_0^S dS\ exp\left[\frac{i}{\hbar}\tilde{E}S\right]\int Dq(s) exp\left[\frac{i}{\hbar}\int_0^S \left\{\frac{M}{2}\dot{q}^2 - \frac{\hbar^2}{2M}\left(\mu^2 - \frac{1}{4}\right)\frac{1}{q^2} - \frac{M}{2}\omega^2 q^2\right\}ds\right], \quad (29)$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

إنّ هذا النوع من التكاملات قابل للحل رغم صعوبته ، وهو مدروس سابقا ونتيجته موجودة في عدة مراجع كما يلي (Grosche & Steiner, 1998):

$$G_l(q_b,q_a;\tilde{E}) = -i\frac{1}{\omega}\sqrt{\frac{1}{q_b q_a}}\frac{\Gamma\left(\frac{1+\mu}{2}-\frac{\tilde{E}}{2\omega\hbar}\right)}{\Gamma(1+\mu)}W_{\frac{\tilde{E}}{2\omega\hbar},\frac{\mu}{2}}\left(\frac{m\omega}{\hbar}{q_b}^2\right)M_{\frac{\tilde{E}}{2\omega\hbar},\frac{\mu}{2}}\left(\frac{m\omega}{\hbar}{q_a}^2\right), \quad (30)$$

النتائج والمناقشات:

نحصل على القيم الخاصة للطاقة بسهولة إنطلاقا من أقطاب دالة غرين القطرية والتي تنحصر في أقطاب الدالة

$$\Gamma\left(\frac{1+\mu}{2}-\frac{\tilde{E}}{2\omega\hbar}\right), \quad (31)$$

بمعنى أن :

$$\frac{1+\mu}{2}-\frac{\tilde{E}}{2\omega\hbar} = -n, \quad (32)$$

وهو ما يقودنا إلى العلاقة التالية:

$$\omega^2 = \frac{A^2}{(2n+1+\mu)^2\hbar^2}, \quad (33)$$

لنحصل في الأخير على عبارة الطاقات الخاصة:

$$E = \frac{{D_e}^2{r_e}^2}{\frac{\hbar^2}{2M}\left(n+\frac{1}{2}+\sqrt{\frac{1}{4}+l(l+1)+\frac{2m}{\hbar^2}D_e{r_e}^2}\right)^2}. \quad (34)$$

هذه النتيجة تتوافق تماما مع العديد من الدراسات السابقة التي انتهجت طرقا تحليلية أخرى (Amadi, et al., 2020; Bayrak, et al., 2007; Ikot, et al., 2019).

الدوال الخاصة يمكن استخراجها من رواسب دالة غرين وهي :

$$R_{n,l}(q) = C_{n,l}\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/4}\left(\frac{m\omega q^2}{\hbar}\right)^{\frac{l+1}{2}}e^{-\frac{m\omega q^2}{2\hbar}}M\left(-n,l+3/2,\frac{m\omega q^2}{\hbar}\right), \quad (35)$$

حيث $C_{n,l}$ ثابت التنظيم يأخذ القيمة:

$$C_{n,l} = \frac{\sqrt{2}}{\Gamma(1+\mu)}\frac{\sqrt{(n+\mu)!}}{\sqrt{n!}}, \quad (36)$$

أخيرا بالرجوع إلى المتغير الأصلي حيث :

$$q = 2\sqrt{r}, \quad (37)$$

نجد :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$R_{n,l}(r) = C_{n,l}\left(\frac{m\omega}{\hbar}\right)^{1/4}\left(\frac{4m\omega r}{\hbar}\right)^{\frac{l+1}{2}} e^{-\frac{4m\omega r}{2\hbar}} M\left(-n, l+3/2, \frac{4m\omega r}{\hbar}\right), \quad (38)$$

الخلاصة:

كما رأينا أعلاه ، فقد قمنا في هذا البحث بحل مسألة كمون كراتزر في إطار الميكانيك الكمي غير النسبوي ، حيث اعتمدنا على صياغة تكامل المسار لهذا الأخير كطريقة في المعالجة. الحل المباشر لم يكن ممكنا ما اضطرنا إلى استعمال تحويل للمتغيرات الزمنية والمكانية لإعادة صياغة المسألة بشكل مناسب سمح لنا بمكاملة الناشر ، استخرجنا في الأخير عبارات قيم الطاقة الخاصة والدوال الخاصة لهذا النظام من أجل جميع قيم العدد الكمي الرئيسي n والعدد الكمي المداري l .

المراجع:

References

Amadi, P., Ikot, A. N., Okorie, U. S., & Ngiangia, A. T. (2020). Bound state solutions of the Schrödinger equation with energy-dependent molecular Kratzer potential via asymptotic iteration method. *Eclética Química Journal, 45*(1), 65-76.

Amrouche, A., Diaf, A., & Hachama, M. (2017). Path integral treatment of the deformed Schiöberg-type potential for some diatomic molecules. *Canadian Journal of Physics, 95*(1), 25-30.

Bakhti, H., Diaf, A., & Hachama, M. (2019). Analytical solution of the Feynman Kernel for general exponential-type potentials. *Physica Scripta, 94*(5), 055204.

Bayrak, O., Boztosun, I., & Ciftci, H. (2007). Exact Analytical Solutions to the Kratzer Potential by the Asymptotic Iteration Method. *International Journal of Quantum Chemistry, 107*, 540-544.

Benamira, F., Guechi, L., Mameri, S., & Sadoun, M. (2007). Exact path integral treatment of a diatomic molecule potential. *Journal of mathematical physics, 48*(3), 032102.

Diaf, A., & Hachama, M. (2013). Feynman integral treatment of the Rosen–Morse potential with a centrifugal term approximation. *Canadian Journal of Physics, 91*(12), 1081-1085.

Diaf, A., & Lassaut, M. (2014). Feynman integral treatement of the Hyperbolical potential with a centrifugal term approximation. *Journal of Physics: Conference Series, 490*(1), 012039.

Diaf, A., Boukabchaa, H., & Hachama, M. (2018). Ro-vibrational energies of the shifted Deng-Fan oscillator potential with Feynman path integral formalism. *Applied Mathematics and Computation, 321*, 121-129.

Falaye, B. J. (2012). Any ℓ-state solutions of the Eckart potential via asymptotic iteration method. *Central European Journal of Physics, 10*, 960-965.

Falaye, B., Oyewumi, K., & Abbas, M. (2013). Exact solution of Schrödinger equation with q-deformed quantum potentials using Nikiforov—Uvarov method. *Chinese Physics B, 22*(11), 110301.

Feynman, R. P. (1948). Space-Time Approach to Non-Relativistic Quantum Mechanics. *REVIEWS OF MODERN PHYSICS, 20*(2), 367.

Grosche, C., & Steiner, F. (1998). *Handbook of Feynman Path Integrals,* Springer, Berlin,Heidelberg.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

I.H.Duru, & H.Kleinert. (1979). Solution of the path integral for the H-atom. *Physics Letters B, 84*(2), 185-188.

Ikhdair., S. M., & Sever, R. (2007). Approximate eigenvalue and eigenfunction solutions for the generalized Hulthén potential with any angular momentum. *Journal of Mathematical Chemistry, 42*, 461-471.

Ikot, A., Okorie, U., Sever, R., & Rampho, G. (2019). Eigensolution, expectation values and thermodynamic properties of the screened Kratzer potential. *The European Physical Journal Plus, 134*, 1-18.

Khodja, A., Benamira, F., & Guechi, L. (2018). Path integral discussion of the improved Tietz potential. *Journal of Mathematical Physics, 59*(4), 042108.

Kleinert, H. (2006). *Path integrals in quantum mechanics, statistics polymer,* World Scientific, Singapore.

Kratzer, A. (1920). Die ultraroten rotationsspektren der halogenwasserstoffe. *Zeitschrift für Physik, 3*(5), 289-307.

Peak, D., & Inomata, A. (1969). Summation over Feynman Histories in Polar Coordinates. *Journal of Mathematical Physics, 10*(8), 1423.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Study Planetary migration in protoplanetary disks

Z. Malki
Laboratory LRPPS, Faculty of Mathematics and Material Sciences, University of Ouargla,30000 Ouargla. Algeria

E. B. Belghitar
Laboratory LRPPS, Faculty of Mathematics and Material Sciences, University of Ouargla,30000 Ouargla. Algeria

M. Meftah
Laboratory LRPPS, Faculty of Mathematics and Material Sciences, University of Ouargla,30000 Ouargla. Algeria

Abstract
Migration occurs as a result of gravitational interactions with the protoplanetary disk, which leads to its deflection from its orbit to or from its star. In this study, we will solve the differential equation for the evolution of the surface density of the Proteplanetary disk on the basis of the angular momentum effect on the behavior of this equation.

Keywords : protoplanetary disk, surface density, angular moment, Migration,

Introduction
The protoplanetary disks are one of the models of accretion disks, which are a belt of gas and dust, and the protoplanets revolve around a star in the process of formation, and after these planets merge, they distribute the materials in their vicinity, which causes a change in their orbit, and thus the interactions between the disk and the planet, occur and this What is called emigration**.**

Disk- planet interaction

The planet migrate owing to the tidal interaction with a disk which is also subject to this interaction with the planet, where the protoplanetary disks evolve owing to the viscous transfer of angular momentum by the central star

- **Theequation of the evolution**
  Evolution of the gas surface density in the disk is described in a diffusive-type equation

$$\frac{\partial \Sigma}{\partial t} = \frac{1}{R}\frac{\partial}{\partial R}\left[3R^{1/2}\frac{\partial}{\partial R}\left(\nu \Sigma R^{1/2}\right) - \frac{2\Lambda \Sigma R^{3/2}}{(GM_{*})^{1/2}}\right]$$

$\Sigma(R,t)$ is the surface density of the disk,Λ is the rate of angular momentum injection per unit mass into the disk, due to interactions between the disk and the planet

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

$$\Lambda(R,a)=\begin{cases}\dfrac{-q^2GM_*}{2R}\left(\dfrac{R}{\Delta_p}\right)^4 & if \quad R<a\\ \dfrac{q^2GM_*}{2R}\left(\dfrac{a}{\Delta_p}\right)^4 & if \quad R>a \end{cases} \qquad where\ q=Mp/M*,$$

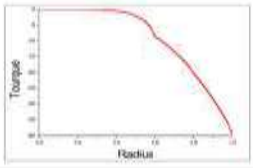
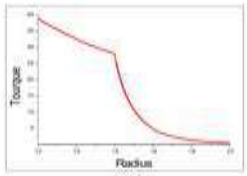
$\Delta_p = \max(H, |R-a|)$

H is the scale-height of the disk, we assume H = 0.05R, $a$the orbital radius

2The torque

The tourque is properly expressed in the different regions of space, namely that H << x and H << a has: To better understand angular momentum behavior, we use the following approximation:

$y(x)=\frac{2a\Lambda(x)}{q^2GM_*}$; $x=\frac{R}{a}$

	$\Lambda(R,a)=-\frac{q^2GM_*}{2}\frac{R^3}{(R-a)^4}$	$R\le a-H$
	$\Lambda(R,a)=-\frac{q^2GM_*}{2}\frac{R^3}{H^4}$	$a-H\le R\le a$
	$\Lambda(R,a)=\frac{q^2GM_*}{2}\frac{a^4}{R(R-a)^4}$	$a\le R\le a+H$
	$\Lambda(R,a)=\frac{q^2GM_*}{2}\frac{a^4}{R(R-a)^4}$	$a+H\le R$

solution the equation of the evolution

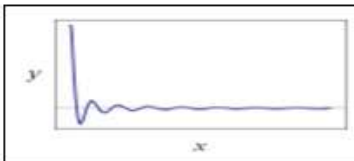
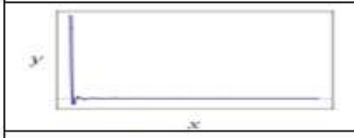
We will find the equation for the evolution of the surface density of the first planetary disk by taking all the angular momentum values in the four fields mentioned as follows

$R^2\varphi''(R)+\left(2n+\frac{3}{2}+\alpha R^{\frac{1}{2}-n}\right)R\varphi'(R)+\left[n(n-1)+\frac{3}{2}n+\frac{1}{2}\alpha R^{\frac{1}{2}-n}+\frac{\lambda}{3S}R^{2-n}\right]\varphi(R)=0$	$R\le a-H$
$R^2\varphi''(R)+\left(2n+\frac{3}{2}+\beta R^{\frac{9}{2}-n}\right)R\varphi'(R)+\left[n\left(n+\frac{1}{2}\right)+\frac{9}{2}\beta R^{\frac{9}{2}-n}+\frac{\lambda}{3S}R^{2-n}\right]\varphi(R)=0$	$a-H\le R\le a$
$R^2\varphi''(R)+\left(2n+\frac{3}{2}-\beta' R^{\frac{1}{2}-n}\right)R\varphi'(R)+\left[n\left(n+\frac{1}{2}\right)-\frac{1}{2}\beta' R^{\frac{1}{2}-n}+\frac{\lambda}{3S}R^{2-n}\right]\varphi(R)=0$	$a\le R\le a+H$
$R^2\varphi''(R)+\left(2n+\frac{3}{2}-\alpha' R^{-\left(\frac{7}{2}+n\right)}\right)R\varphi'(R)+\left[n(n-1)+\frac{3}{2}n+\frac{7}{2}\alpha' R^{-\left(\frac{7}{2}+n\right)}+\frac{\lambda}{3S}R^{2-n}\right]\varphi(R)=0$	$a+H\le R$

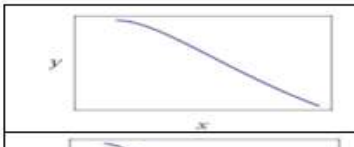
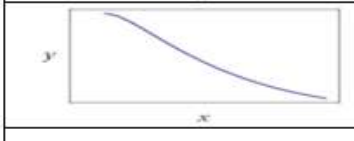
Surface density equations for a protoplanetary disk at n=1/2

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

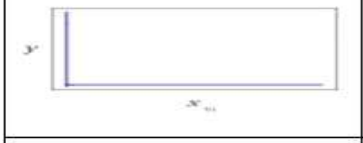
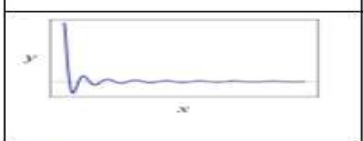
Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

	$y(x)=\frac{2.29499\,c_1 J_{-0.4}(1.33333\,x^{3/4})}{x^{4/5}}+\frac{1.36736\,c_2 J_{0.4}(1.33333\,x^{3/4})}{x^{4/5}}$	$R \le a-H$
	$\frac{d}{dx}\left(e^{0.025x^4}x^{2.5}y'(x)\right)+e^{0.025x^4}x^{0.5}\left(\frac{1}{8}+x^{\frac{3}{2}}+\frac{9}{20}x^4\right)y(x)=0$	$a-H \le R \le a$
	$\frac{d}{dx}\left(x^{2.4}\ y'(x)\right)+x^{0.4}\left(\frac{3}{40}+x^{\frac{3}{2}}\right)y(x)=0$	$a \le R \le a+H$
	$\frac{d}{dx}\left(e^{\frac{0.025}{x^4}}x^{2.5}\ y'(x)\right)+e^{\frac{0.025}{x^4}}x^{0.5}\left(\frac{1}{2}+\frac{7}{20}x^{-4}+x^{\frac{3}{2}}\right)y(x)=0$	$a+H \le R$

Surface density equations for a protoplanetary disk at n=1

	$20x^2y''(x)+2(35x+\sqrt{x})y'(x)+\left[20x+\frac{1}{\sqrt{x}}+30\right]y(x)=0$	$R \le a-H$
	$\frac{d}{dx}\left(e^{\frac{x^{7/2}}{35}}x^{\frac{7}{2}}y'(x)\right)+e^{\frac{x^{7/2}}{35}}x^{\frac{3}{2}}\left(\frac{3}{2}+x+\frac{9}{20}x^{7/2}\right)y(x)=0$	$a-H \le R \le a$
	$\frac{d}{dx}\left(e^{\frac{1}{5\sqrt{x}}}x^{\frac{7}{2}}y'(x)\right)+e^{\frac{1}{5\sqrt{x}}}x^{\frac{3}{2}}\left(\frac{3}{2}-\frac{1}{20\sqrt{x}}+x\right)y(x)=0$	$a \le R \le a+H$
	$x^2y''(x)+\left(\frac{7}{2}-10^{-1}x^{-\frac{9}{2}}\right)xy'(x)+\left[\frac{3}{2}+\frac{1}{10}\times\frac{7}{2}x^{-\frac{9}{2}}+x\right]y(x)=0$	$a+H \le R$

Surface density equations for a protoplanetary disk at n=3/2

	$\frac{d}{dx}\left(e^{-\frac{1}{10x}}x^{9/2}y'(x)\right)+e^{-\frac{1}{10x}}\left(3+\frac{1}{20x}+\sqrt{x}\right)x^{5/2}y(x)=0$	$R \le a-H$
	$\frac{d}{dx}\left(e^{x^3/30}x^{9/2}y'(x)\right)+e^{x^3/30}\left(\frac{3}{x^2}+\frac{1}{x^{3/2}}+\frac{9}{20}x\right)x^{9/2}y(x)=0$	$a-H \le R \le a$
	$\frac{d}{dx}\left(e^{\frac{1}{10x}}x^{9/2}y'(x)\right)+e^{\frac{1}{10x}}\left(3-\frac{1}{20x}+\sqrt{x}\right)x^{5/2}y(x)=0$	$a \le R \le a+H$
	$\frac{d}{dx}\left(e^{1/50x^5}x^{9/2}y'(x)\right)+e^{1/50x^5}\left(3+\frac{7}{20x^5}+\sqrt{x}\right)x^{5/2}y(x)=0$	$a+H \le R$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

conclusion:

The surface density of the disk at the planet decreases until it is zero, while the angular momentum is greatest, and the latterdecreases at the edges of the disk away from the planet

References

Kornet, K., Stepinski, T. F., Rzyczka, M, 2001, A&A 378, 180
Lin, D., Papaloizou,J.: ON THE TIDAL INTERACTION BETWEEN PROTOPLANETS AND THE PROTOPLANETARY DISK. HI. ORBITAL MIGRATION OF PROTOPLANETS., ApJ, 309, 846 (1986).
Stepinski, T.F., Valageas, P., 1996, A&A 309, 301
Tanaka, H., Takeuchi, T., Ward, W. R.: THREE-DIMENSIONAL INTERACTION BETWEEN A PLANET AND AN ISOTHERMAL GASEOUS DISK. I. COROTATION AND LINDBLAD TORQUES AND PLANET MIGRATION, ApJ, 565, 1257 (2002).
Ward, W. R., Icarus: Protoplanet Migration by Nebula Tides. 126, 261 (1997a).
Ward, W. R., SURVIVAL OF PLANETARY SYSTEMS, ApJ, 482, L211 (1997b).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

DESIGN AND REALIZATION OF AN AUTOMATIC SORTING SYSTEM CONTROLLED BY MATLAB

ZEGHOUDI Abdelfettah
MCA (PhD), Département TC ST, Faculté de de technologie
Université Amar Telidji – Laghouat –
e-mail: ab.zeghoudi@lagh-univ.dz / a.zeghoudi@hotmail.fr

HADJOUDJA Zine el Abidine
Master, Département d'Electronique, Faculté de de technologie
Université Amar Telidji – Laghouat –
e-mail: abidinehadj@gmail.com

BENAMMAR Ahmed Rabie
Master, Département d'Electronique, Faculté de de technologie
Université Amar Telidji – Laghouat –
e-mail: ahmedfouiny78@gmail.com

Abstract:
The purpose of this work is to realize an automatic sorting and control system that allows the detection and tracking of objects based on a camera. The prototype of the realized belt consists of a conveyor, object detector, camera, and two arms with the mechanical structure. This project has two parts:

-The data-processing part (Matlab programming, Adriano, image processing, grafcet).
-The practical part (realization, control of the engines, installation of the components).

Key words: Sorting system, Automatic control, Conveyor, Arduino, Matlab (GUI).

Introduction :

Depuis toujours l'homme est en quête de bien-être. Cette réflexion (qui rejoint la notion de besoin) peut paraître bien éloignée d'un cours de Sciences Industrielles, pourtant c'est la base de l'évolution des sciences en général, et de l'automatisation en particulier. L'homme a commencé par penser, concevoir et réaliser. Lorsqu'il a fallu multiplier le nombre d'objets fabriqués, produire en plus grand nombre, l'automatisation des tâches est alors apparue : remplacer l'homme dans des actions pénibles, délicates ou répétitives. Citons pour exemple quelques grands hommes, avec les premiers développements de l'ère industrielle au 18éme siècle, Watt, avec ses systèmes de régulation à vapeur, Jacquard et ses métiers à tisser automatiques..., Une liste exhaustive serait bien difficile à établir.

Enfin, le développement des connaissances, et des outils mathématiques, ont conduit à un formidable essor des systèmes automatisés, et des systèmes asservis, dans la deuxième moitié du 20ème siècle. Parmi ces systèmes on trouve les systèmes de vision qui ont aujourd'hui la nouvelle technologie liée aux convoyeurs dans différentes tâches.

La vision industrielle est une réponse à ces préoccupations pour les opérations de contrôles de la production. En effet les machines de vision industrielle permettent un contrôle de la production à haute cadence et assurent une bonne répétabilité du contrôle (à la

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

différence d'un opérateur, une machine n'est jamais fatiguée et ses critères de décision ne varient pas).

L'automatisation est considérée comme l'étape d'un progrès technique ou apparaissent des dispositifs Techniques susceptibles de seconder l'homme, non seulement dans ses efforts musculaires, mais également dans son travail intellectuel de surveillance et de contrôle. [1]

Dans la première partie, on va présenter des généralités sur les systèmes de production industrielles ainsi que les principaux types d'application. La deuxième partie est consacrée pour la conception électrique et mécanique (éléments du convoyeur), nous allons présenter chaque partie avec son emplacement et ses dimensions réelles.

Dans la troisième partie, nous allons voir l'implémentation du système, l'organigramme général et le grafcet fonctionnel de notre projet.

A la fin ; nous allons faire des tests sur notre prototype et extraire des résultats et des interprétations.

Implémentation du système :

Aucun moment de l'histoire humaine n'a jamais été témoin d'une influence et d'un impact aussi explosifs du traitement de l'image sur la société, les sciences et les technologies modernes, des nanotechnologies, l'astronomie. Aux technologies de la communication numérique. L'image a aidé l'humanité à voir des objets dans divers environnements et échelles, à détecter et à communiquer des modèles spatiaux ou temporels distincts du monde physique.[2]

Dans cette partie nous allons donner la définition et le rôle de chaque partie de l'interface de supervision ainsi que décrire notre système de triage durant la phase de conception, et nous finirons par montrer l'organigramme général et les méthodes de reconnaissance des objets.

Model de vision industrielle :

Le contrôle par vision évite le travail fastidieux d'un contrôle manuel, et permet d'être plus rapide pour des tâches répétitives. Il s'agit de développer un système de vision rapide, fiable et ayant pour objectif le "zéro défaut". Á partir d'un cahier des charges, une étude de faisabilité va permettre de savoir si le système de vision souhaité est réalisable. Cette étude doit mettre en évidence les différents choix effectués pour réaliser le système, ainsi que les possibilités et les limites du système. [3], pour chacun de ces composants les éléments qui déterminent son choix par rapport aux contraintes du cahier des charges. Nous passons en revue également les techniques optiques de base permettant d'obtenir des images de bonne qualité. Nous commençons par le composant le plus important, c'est-à-dire, l'éclairage. [4]

Choix de l'éclairage **:** L'éclairage est un élément déterminant dans un système de contrôle par vision industrielle. En fonction de la technique d'éclairage employée, on pourra faire ressortir certains défauts. L'image qui arrive au capteur de la caméra résulte de l'interaction de la lumière avec la scène observée. Pour minimiser les traitements logiciels, il est intéressant d'obtenir un éclairage distribué de façon parfaitement uniforme et homogène.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Malheureusement, il est très difficile en pratique d'assurer cette uniformité, et la constance de l'intensité au cours du temps.

Choix de la caméra **:** Le choix entre une caméra analogique et une caméra numérique repose sur un compromis entre le coût et les performances. Les caméras numériques permettent d'atteindre des vitesses d'acquisition élevées, des images très précises et un excellent rapport signal/bruit. Les caméras analogiques sont basées sur une technologie éprouvée et sont donc plus répandues et moins chères.

les opérations du traitement d'une image :[5]

Malgré la diversité des applications rencontrées, il est possible de dégager un schéma général pour la résolution des problèmes de vision et de définir une méthodologie appropriée telle que représentées à la figure ci-dessus :

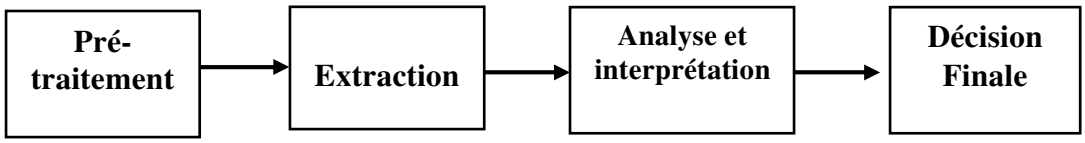


Fig1. Organigramme des opérations du traitement visuel

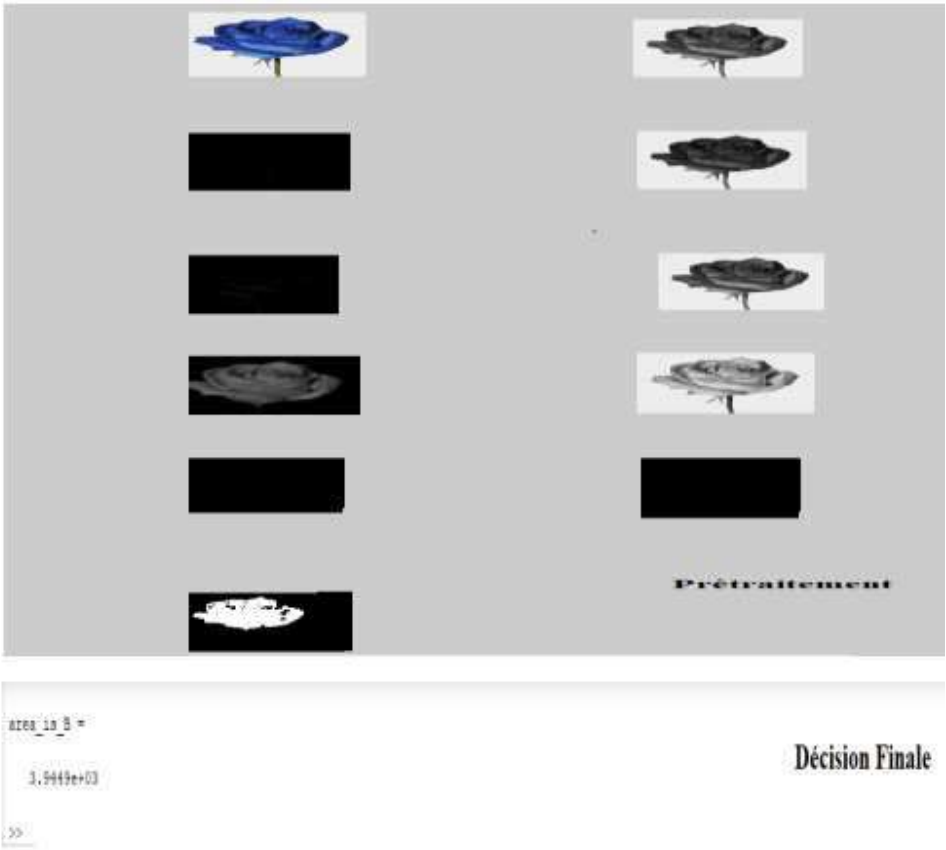


Fig2. Exemple d'un prétraitement d'une image avec la décision finale

Techniques de prétraitement : La préparation des images peut bénéficier une vaste gamme de méthodes aptes à résoudre divers problèmes. En voici une liste largement non exhaustive :

-Compensation de non-uniformité d'éclairage et de réponse du capteur : Pour corriger cette non-uniformité des niveaux de gris il faut calibrer le système d'acquisition.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

- Amélioration du contraste : Lorsque la quantité de lumière incidente est faible ou que les surfaces observées présentent des teintes voisines (en couleur comme en noir et blanc)
- Amélioration de la netteté : Le flou peut être réduit très simplement par utilisation de filtres passe-haut, qui combinent d'une certaine façon l'image donnée et ses dérivées (rehaussement des bords)

L'algorithme générale du système

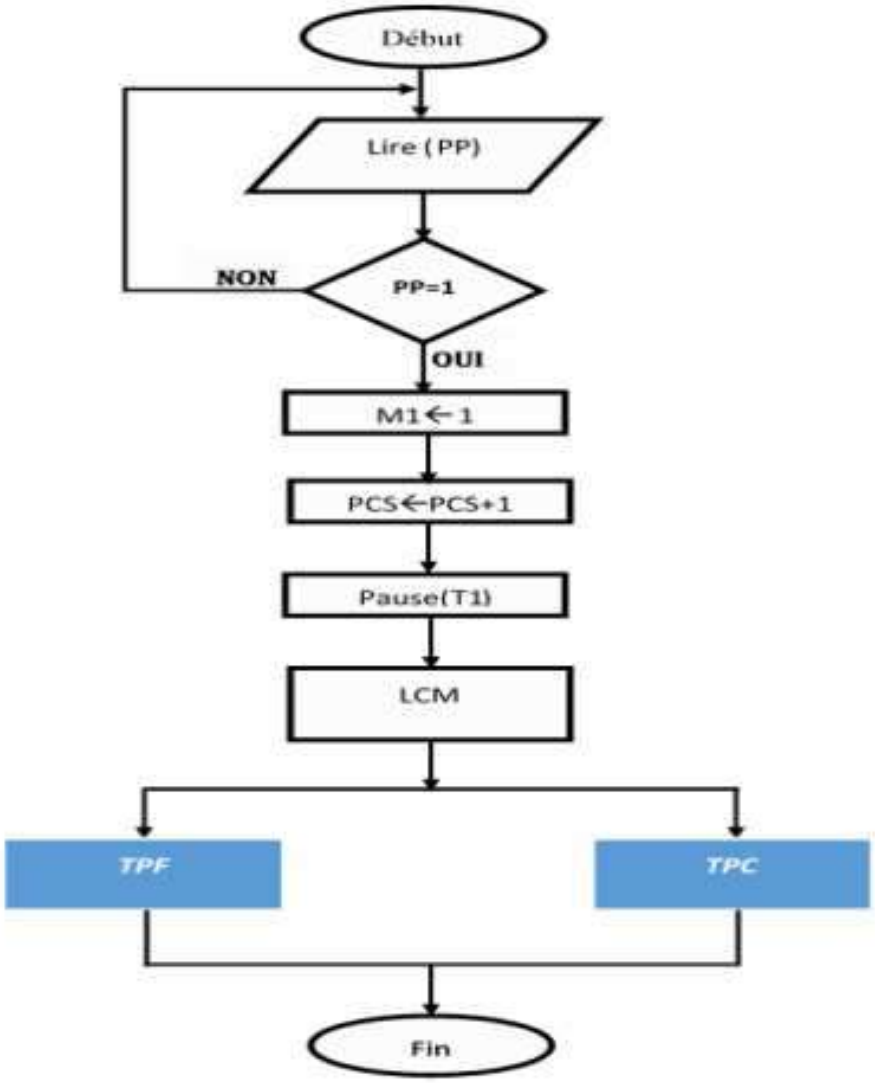


Fig3. L'organigramme général du système

PCS : nombre du pièces
M1 : tourner le moteur du tapis
LCM : lancer camera
TPF : traitement par forme
PP : présence de la pièce
TPC : traitement par couleur
T1 : temporisation

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

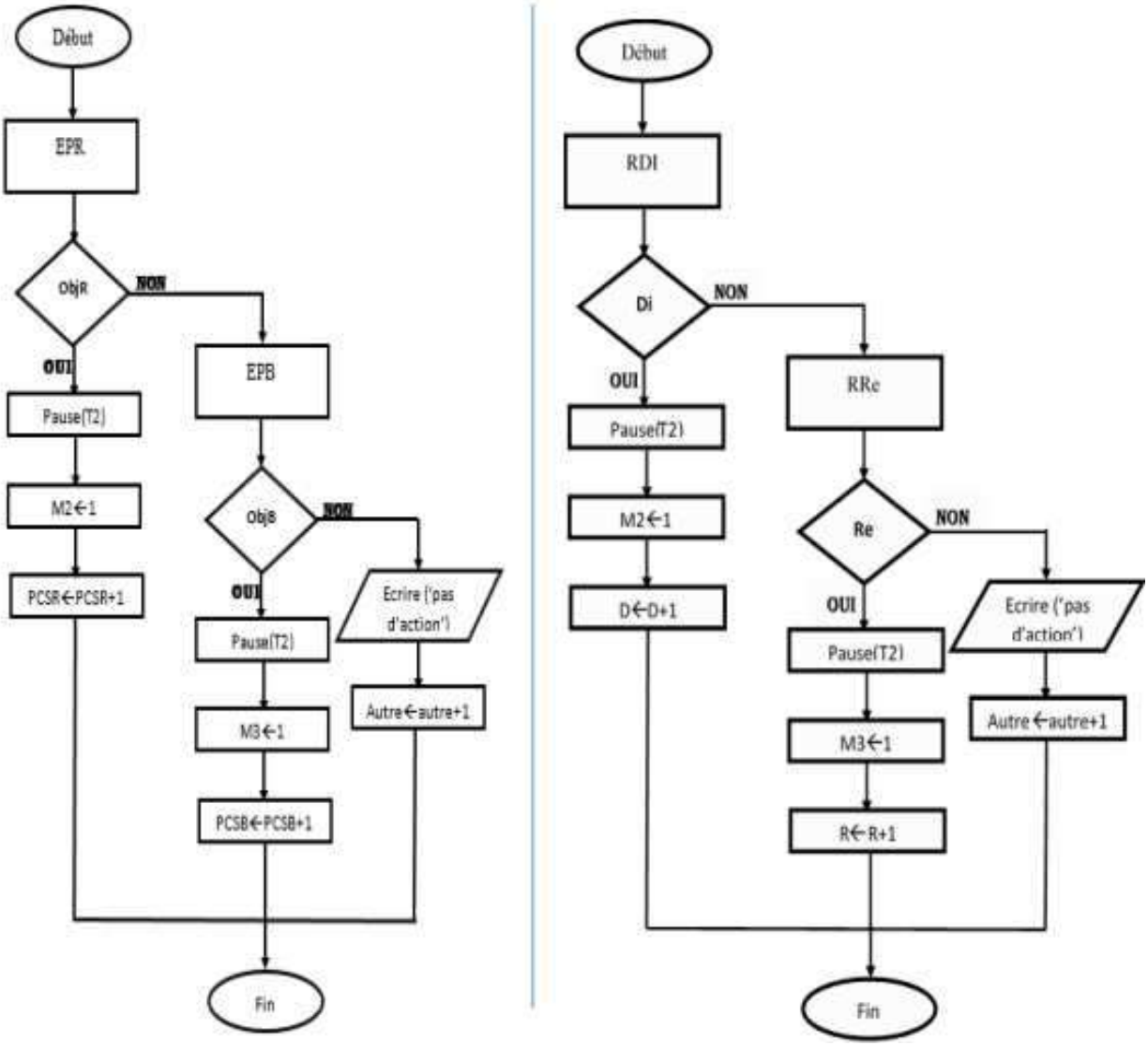


Fig4. Organigrammes du traitement par formes ou par couleurs

R : compteur de la forme rectangulaire
D : compteur de la forme 'disque'
PCSR : nombre des pièces rouges
M2 : tourner le moteur du 1 er bras
M3 : tourner le moteur du 2eme bras
PCSB : nombre des pièces bleus
RRe : reconnaissance du rectangle
RDi : reconnaissance du disque
E.P.R : extraction des pixels rouges
E.P.B : extraction des pixels bleus
Autre : autre couleur ou bien autre forme

Re : objet sous forme rectangulaire
Di : objet sous forme disque
ObjR : objet rouge
ObjB : objet bleu
T2 : temporisation

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

grafcet du système (de point de vue opérative) :

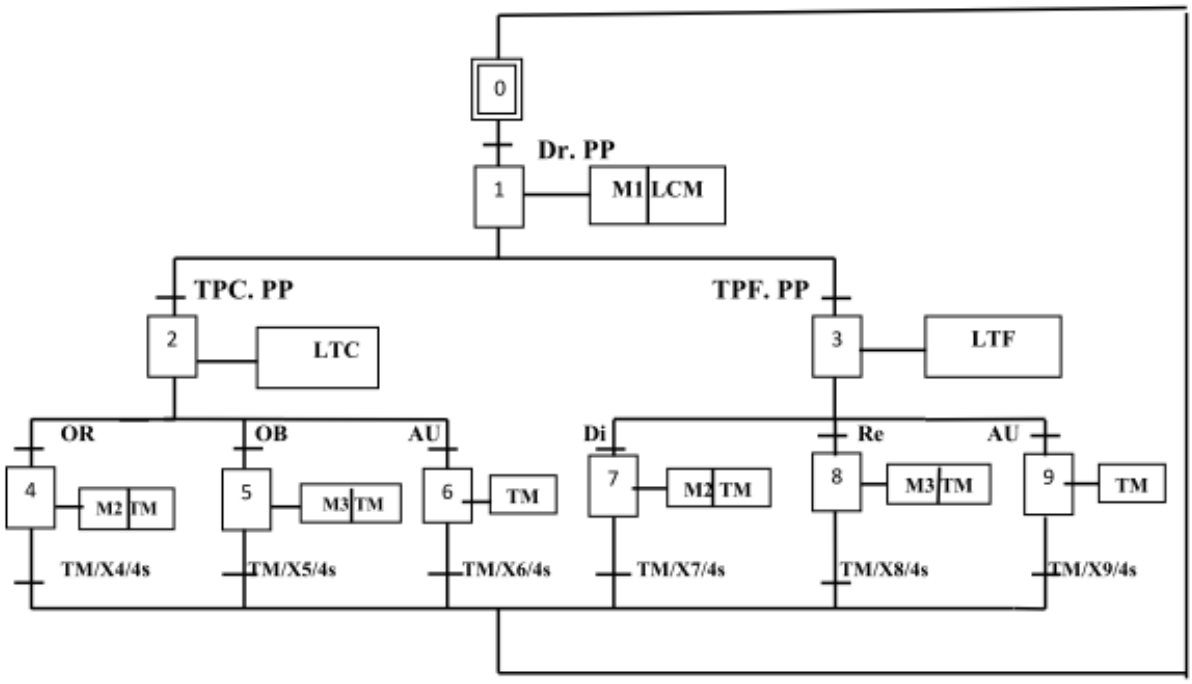


Fig.5 Grafcet du système

M1 : tourner le moteur du tapis
M2 : tourner le moteur du 1 er bras
M3 : tourner le moteur du 2eme bras rectangulaire
LCM : lancer camera
TM : lancer temporisateur
LTC : lancer traitement par couleur et capturer une image
LTF : lancer traitement par Forme et capturer une image

Dr : démarrage du cycle
PP : présence de la pièce
Re : objet sous forme
Di : objet sous forme disque
TPF : traitement par forme
TPC : traitement par couleur
OR : objet rouge
OB : objet bleu
AU : autre

Tests et interprétations :

Le traitement numérique des images trouve des applications dans un nombre croissant de domaines, aussi divers que le tri automatique du courrier, le contrôle industriel, les télécommunications (compression). La croissance exponentielle des capacités des processeurs est pour une grande part dans le développement du traitement d'images, ce domaine étant, par nature. Le traitement d'images, par sa diversité même, est parfois déroutant pour l'étudiant ou l'ingénieur débutant. Les informations que l'on souhaite extraire d'une image, les applications, les types de données, sont si variés qu'il est difficile, lorsque l'on doit traiter une nouvelle application. [6]

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Cette partie a pour objectif de donner une bonne compréhension de notre principe du traitement d'images et le fonctionnement en détail de tapis avec les tests et les résultats.

Notre tapis de tri automatique se décompose en cinq parties essentielles ainsi que l'interface de supervision :

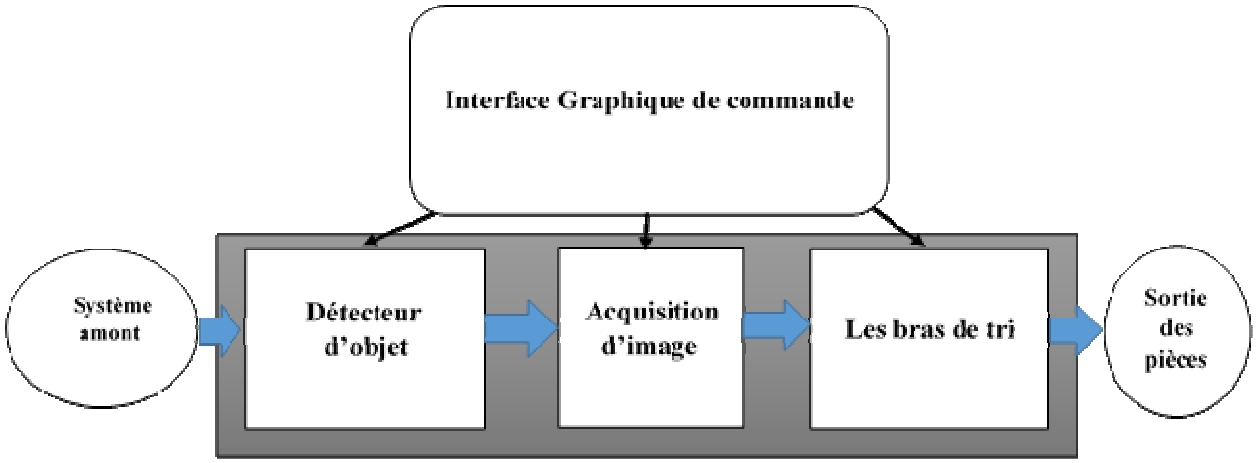


Fig6. Différents étages du prototype

Les différents étages du prototype :

- Interface Graphique de commande : L'interface graphique (GUI) est la partie d'où on peut à la fois voir le déroulement des actions sur le tapis ainsi que commander notre système.
- Système amont : Notre prototype devrait être normalement précédé par un système qui fait arriver les pièces sur notre tapis.
- Détecteur d'objet : Une fois que la pièce arrive à l'entrée de tapis ; le premier étage à intervenir est le détecteur d'objet où il informe le superviseur (manipulateur) de la présence de la pièce si la technique de commande est manuelle ou le lancement de départ du traitement si ce dernier est automatique.
- Acquisition d'image : Directement après la sortie de la pièce de l'étage du détecteur, elle passe en dessous de la caméra où elle prend une image de cette pièce pour qu'elle soit traitée par la suite selon notre programme.
- Les bras de tri : Après le traitement d'images une commande sera envoyée au bras pour s'actionner selon les résultats du traitement informatique.
- Sortie des pièces : Une fois les pièces sont triées selon sa couleur ou sa forme ; la pièce quitte le tapis vers un système de stockage par exemple.

Interface graphique durant le fonctionnement du convoyeur :

Maintenant, on peut constater ou bien voir le fonctionnement des différentes parties de cette interface lors de l'exécution et la mise en marche de notre prototype en temps réel. Dans cette partie on a amélioré l'interface pour avoir plus de contrôle et manipulation avec l'accès

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

manuel, on a ajouté les boutons de commande manuelle dans le cas où le manipulateur veut faire le tri d'une manière autonome sans passer au traitement automatique.

La figure suivante montre notre interface graphique de commande :

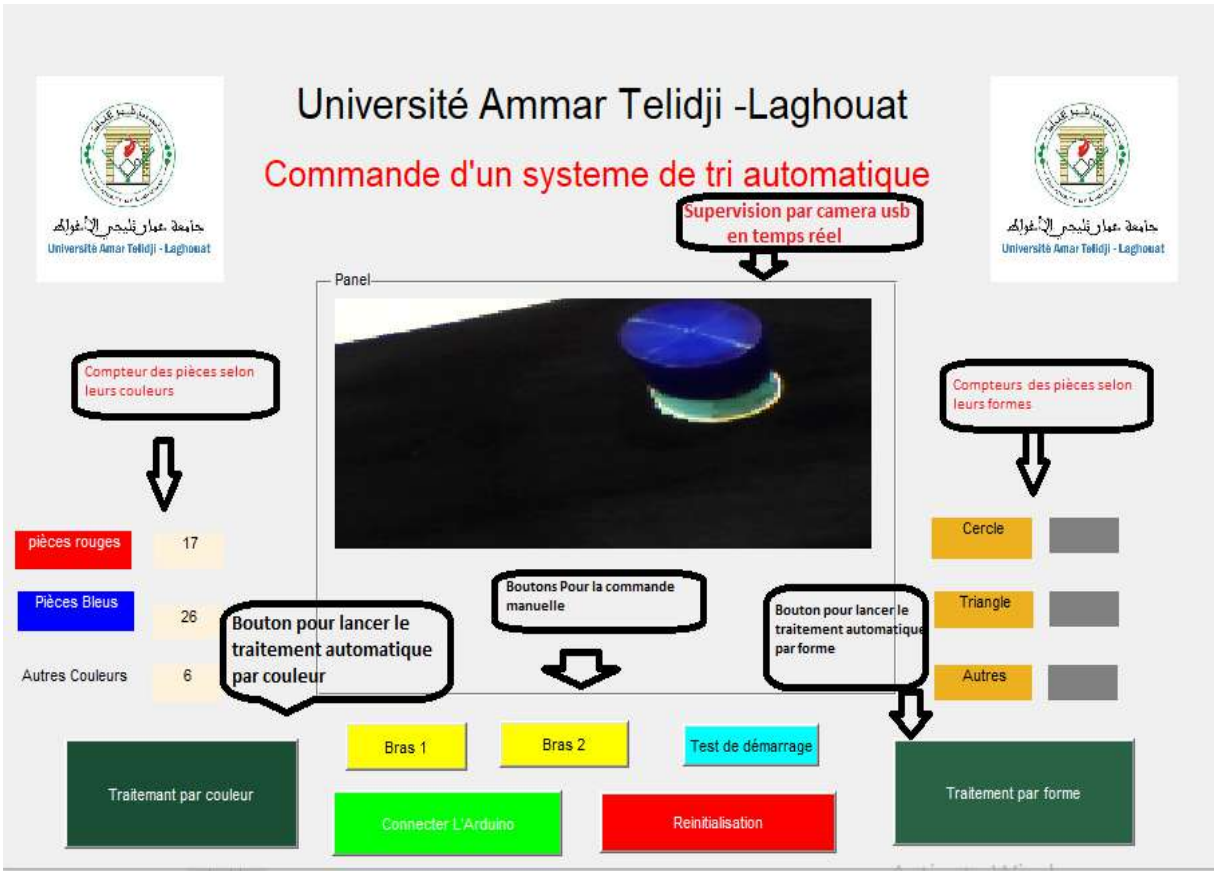


Fig7. Interface GUI lors de l'exécution et la mise en marche de notre prototype

La figure ci-dessus représente notre interface finale de visualisation et elle contient les parties de commande suivantes :

1 - Commande automatique1 : En cliquant sur ce bouton ; le lancement de traitement automatique par couleur commence, toutes les autres étapes et actions dès l'arrivée de la pièce jusqu'à sa sortie du tapis se feront d'une manière automatique où on se suffit juste de visualiser le tri pour savoir la couleur de cette dernière.

2- Commande automatique2 : Avec ce bouton on lance le traitement automatique du tri selon la forme des pièces, toutes les autres étapes et actions dès l'arrivée de la pièce jusqu'à sa sortie du tapis se feront d'une maniéré automatique où on se suffit juste de visualiser le tri pour savoir la forme de cette dernière.

3-Commande manuelle : Cette partie est faite pour le fonctionnement manuel ; Elle contient deux boutons en jaune pour actionner les bras manuellement, un bouton en bleu pour tester si le capteur de présence fonctionne ou pas, et un bouton en rouge pour l'arrêt du système. Le dernier bouton en vert pour la connexion de la carte Arduino ; ce bouton a était fait pour que la carte Arduino est connectée avec Matlab avant toutes autres actions, il se fait une seule fois

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

lors du démarrage du cycle jusqu'à l'arrêt final de travail, et cela nous a permis d'économiser du temps lors du tri automatique. Le temps nécessaire pour connecter la carte Arduino avec Matlab égale 10 secondes.

4- Compteur des couleurs de pièces : sont des afficheurs qui nous indiquent le nombre de pièces triées et leur couleur.

5-Compteur des formes de pièces : sont des afficheurs qui nous indiquent le nombre de pièces trier et leurs formes.

6-Visuaalisation en temps réel : Cette fenêtre d'où on peut examiner et voir directement notre convoyeur à partir de notre interface. Cette partie est très importante pour la télécommande ou commande par internet.

Remarque : avant de faire exécuter un test manuel ou bien automatique du notre prototype, il faut toujours savoir au début que le système fonctionne bien. (Test du diffèrent étage avant exécution), c'est **le test de démarrage**.

Le test de détecteur d'objet (avec et sans pièce) :

Le détecteur d'objet est constitué d'un capteur LDR en série avec une résistance, le montage en série est alimenté par +Vcc, ce montage nous a permis de s'informer de l'arrivée de la pièce sur notre tapis qui va permettre par la suite le départ du cycle afin de traiter la pièce selon sa couleur ou bien sa forme. Dans cette partie, on veut réaliser un test de détection d'objet (avec et sans pièce) en montrant la variation de la tension Vs aux bornes de capteur en fonction du temps pour un bon choix de ***Vref*** .

La figure suivante montre les résultats des tests de détecteur d'objet :

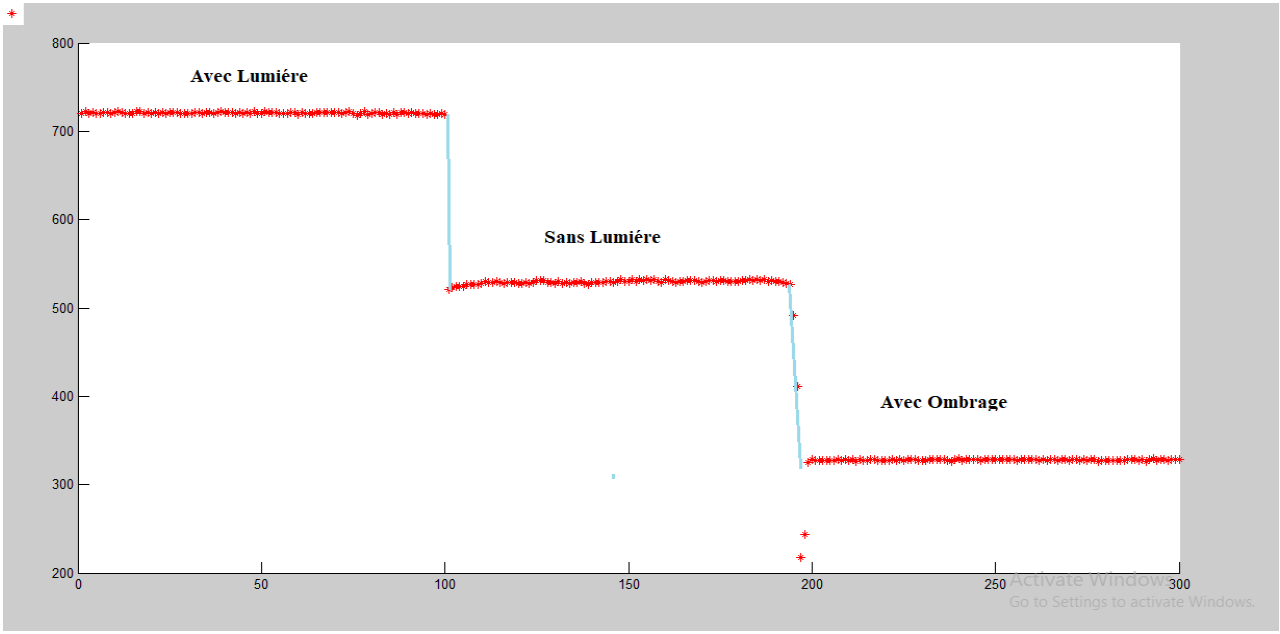


Fig8. Test du détecteur d'objet en absence de la pièce (avec et sans lumière) et en présence de cette dernière (avec ombrage).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Discussion des graphes :

A partir de la figure précédante on peut voir que le capteur LDR est très sensible à la lumière donc pour avoir un intervalle de variation de tension importante ,il est préférable d'utiliser une torche en face de ce capteur pour minimiser l'erreur d'ombrage.

Maintenant, on veut faire un test à vide pour le capteur LDR en utilisant une torche pour mieux comprendre son fonctionnement et sa sensibilité lumineuse, la distance est entre la torche et le capteur LDR en cm :

Distance (cm)	Bits (0-1024)	Tension LDR (0-5v)
5	953	4.65
10	892	4.35
15	812	3.96
20	764	3.73
30	715	3.49
40	656	3.2
50	622	3.03

Tableau 1. Variation de la tension LDR en fonction de la distance

D'après ce tableau on note que plus la distance augmente plus la tension de sortie aux bornes du capteur LDR sera diminuée.

traitement et acquisition d'images : L'acquisition d'images constitue un des maillons essentiels de toute chaîne de conception et de production d'images. Pour pouvoir manipuler une image sur un système informatique, il est avant tout nécessaire de lui faire subir une transformation qui la rendra lisible et manipulable par ce système. Le passage de cet objet externe (l'image d'origine) à sa représentation interne (dans l'unité de traitement) se fait grâce à une procédure de numérisation. Ces systèmes de saisie, dénommés optiques, peuvent être classés en deux catégories principales :

* les caméras
* les scanners.

Dans ce travial, on a utilisé la camera USB (Shark NB500, 0.9 mps) comme un moyen d'acquisition d'images afin de les traiter (modifier, améliorer, extraire des informations) au niveau du microcontrôleur. Notre chaine de traitement se décompose en 7 étapes au niveau de Matlab :

- Créer une fenêtre d'aperçu vidéo qui affiche les données vidéo en direct pour l'objet d'entrée vidéo. La fenêtre affiche également la résolution vidéo de chaque image **preview (obj)**

-Prendre une photo en utilisant la commande **getsnapshot(vid).**

-Réduction de la taille de l'image obtenue en utilisant la commande **imresize.**

-Transformation de l'image capturée au niveau du gris en utilisant la commande : **rgb2gray.**

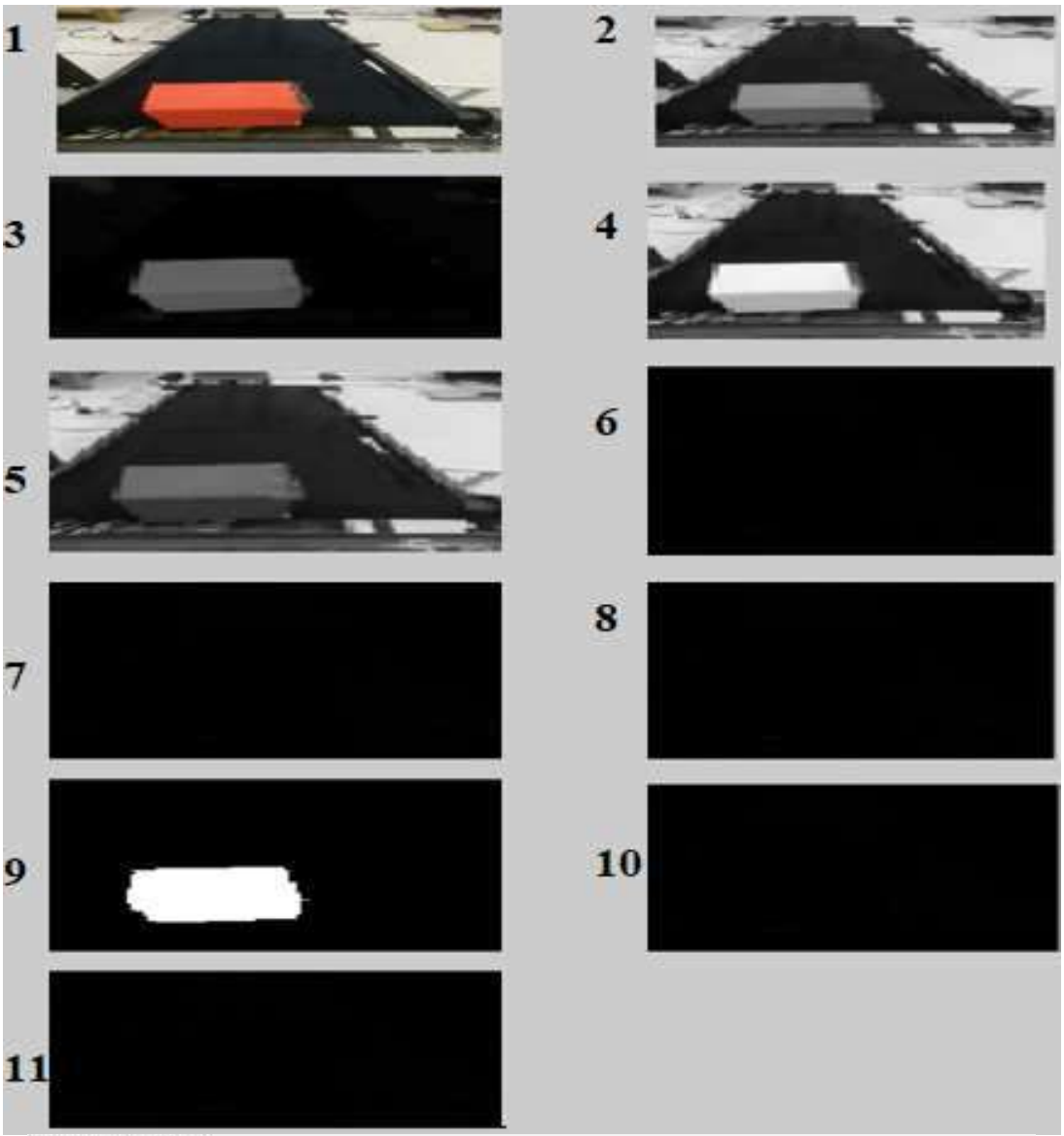
-Extraction de la quantité de la couleur rouge, verte ou bien bleu de l'image en utilisant la commande : **imsubtract.**

-conversion de la quantité de la couleur rouge , verte ou bien bleu obtenu après la soustraction en noir et blanc (*black and white*) en utilisant la commande : **im2bw**

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

−Calculer la surface de cette dernière en utilisant la commande : **bwarea**

La figure suivante illustre l'image capturée par notre caméra avec les différentes étapes citées précédemment :




```
Command Window

area_R =

   958.2500

area_G =

     0

area_is_B =

     0
```

Fig9. Exemple d'acquisition et traitement d'une image

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Description de la figure 9 :
-(1) Image réelle (pièce rouge au niveau du tapis roulant)
-(2) Image au niveau du gris
-(3) Image obtenue après la soustraction de l'image (4) de l'image (2) .
-(4) Image obtenue après l'extraction de la quantité de la couleur rouge de l'image réelle.
-(5) Image obtenue après la soustraction de l'image (6) de l'image (2)
-(6) Image obtenue après l'extraction de la quantité de la couleur verte de l'image réelle.
-(7) Image obtenue après la soustraction de l'image (8) de l'image (2)
-(8) Image obtenue après l'extraction de la quantité de la couleur bleu de l'image réelle.
- (9) Image obtenue après la conversion de l'image (3) au niveau noir et blanc.
- (10) Image obtenue après la conversion de l'image (5) au niveau noir et blanc.
- (11) Image obtenue après la conversion de l'image (7) au niveau noir et blanc.

- Area_R : la surface de la couleur rouge dans l'image en utilisant la commande **bwarea.**
- Area_G : la surface de la couleur verte dans l'image en utilisant la commande **bwarea.**
- Area_B : la surface de la couleur bleue dans l'image en utilisant la commande **bwarea.**

Remarque : la conversion au niveau noir et blanc (black and white) est faite pour calculer la surface blanche (si elle existe) de l'image obtenue après la soustraction de deux images (ex : 4 de 2) ⟶ obtenir la couleur dominante de l'image réelle.

*Commande des bras de tri :*La bonne commande des bras est une étape nécessaire pour la réussite de tri automatique dans notre projet, alors dans cette partie on veut discuter les deux types de commande : manuelle ou bien automatique, ainsi que la connexion entre les actionneurs des bras de commande et les cartes électroniques du traitement et de puissance (Arduino, Shield drive motor).
Commande automatique **:**Le paramètre le plus important au niveau de la commande automatique est le temps de traitement entre le départ jusqu'à la fin de cycle.

La commande automatique fonctionne toute seule, sans intervention humaine. Elle s'effectue d'une manière automatique jusqu'à la fin du cycle pour trier les pièces selon leur couleur ou bien leur forme.
Comparaison entre la commande manuelle et automatique des bras :

Pour valider le bon fonctionnement de notre tapis nous avons comparé les résultats de commande manuelle avec les résultats de la commande automatique comme le montre le tableau suivant :

Type de commande	**Nombre de pièces**	**Temps d'exécution**	**Taux de réussite [%]**
Manuelle	***25***	***3 min et 45s***	***100***
Automatique	***25***	***3min et 45s***	***92****(2 pièces ratées : 1 rouge +1 bleu)*

Tableau 2. Comparaison entre la commande manuelle et automatique

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Le tableau 2 montre les résultats de tests et de comparaison entre les deux méthodes, et d'après ce tableau on note que la commande manuelle est parfaite mais elle nécessite l'intervention de manipulateur par contre la méthode automatique n'a pas besoin d'aucune intervention manuelle et le taux de réussite attendre le 92% ; et pour les deux méthodes il est possible de trier 3200 pièces par journée (8 heures de travail).

Résultats et discussions :

Lors de l'essai final (indiqué en vidéo sur le lien ci-dessus) nous avons essai avec plusieurs pièces (50) 25 pièces rouges et 25 bleus qui passent aléatoirement sur le tapis. Le traitement a démarré dès l'arrivée de la première pièce sur le tapis ensuite la suivante arrive après 5 secondes lorsque la première soit déjà triée ou presque.

Fonctionnement des bras lors de l'essai : Les deux bras sont une partie essentielle du tri car ils sont l'outil final qui sépare les pièces selon leurs couleurs donc un bon réglage et obligatoire pour avoir un bon taux de réussite lors du tri.

Les bras fonctionnent grâce aux deux moteurs pas à pas. Ces deux derniers sont réglés avec 25ms entre chaque pas, ce Temps a été choisis d'une maniéré ou il nous permet d'avoir une meilleure précision (éviter la rotation aléatoire du bras) et vitesse pour minimiser le temps de triage de la pièce (Tbras= xx sec).

$$T_{bras} = 25\,ms \times nombre\,de\,pas$$

Pour minimiser T_{bras} on change le nombre de pas parce que le temps entre chaque pas et pas est fixé à 25 ms ; donc on a le choix de diminuer l'angle de rotation des bras ou la structure mécanique du tapis (mouvement des bras vertical)

La figure suivante montre la méthode utilisée pour calculer le temps nécessaire entre chaque étape.

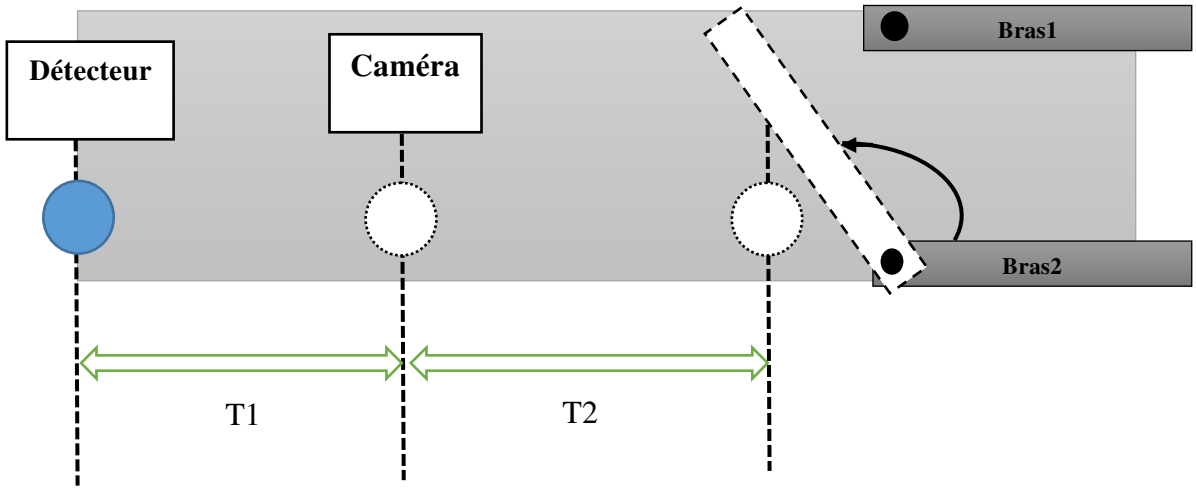


Fig10. Tapis de tri avec les temps importants entre les trois étages

Après la détection de la pièce le programme de traitement d'images commence juste après une pause de **T1**, cette pause dépende de la vitesse de rotation de moteur de convoyeur. A cet instant la caméra renvoie immédiatement une seule image. La **condition** ici c'est que le

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

temps de traitement d'image avec l'action des bras est supérieur ou égal T2+T3 (V=T2/D) ; le T3 a une relation avec l'angle et la vitesse de rotation des bras. Donc on peut minimiser le temps de triage d'une pièce par une augmentation de la vitesse de convoyeur et les bras sans oublier la **condition** précédemment, Soit en change la structure mécanique et le positionnement des bras.

Le temps est un facteur très important lors du cycle de traitement ou on doit le minimiser le plus possible.

$$T_{cycle} = T_1 + T_2$$

Lors de notre essai des 50 pièces, le cycle a pris 7 minutes et 42 secondes, on prend en compte bien évidemment d'adapter le temps de la marche du tapis d'une telle manière pour avoir une meilleure précision lors du triage.

Pièces	Le temps nécessaire	Le temps pour une pièce	Nombre des pièces ratés	Taux de réussite
25 rouges	7 min et 42 sec (462 sec)	9 sec	4 pièces (deux rouges , deux blues)	92%
25 blues				

Tableau 3. Test automatique sur 50 pièces afin de connaitre le temps du traitement plus autres facteurs.

Les 50 pièces étaient de couleurs rouges et bleus qui passent l'une après l'autre en un intervalle de temps minimiser le plus possible. Ces pièces étaient triées d'une manière satisfaisante, selon notre analyser visuelle au niveau de l'interface on a remarqué que seulement 4 pièces n'ont pas était trier (un taux de réussite de traitement égal à 92%) avec leur semblable de même couleur et ceci à cause du flou ou lumière sur la caméra qui causes des perturbations sur l'intensité des couleurs.

Conclusion :

A travers ce travail nous avons présenté le fonctionnement de notre prototype et voir le déroulement du cycle de traitement lors de la mise en marche du système, ainsi qu'analyser le fonctionnement de chaque partie tout d'abord la détection d'arrivée de la pièce, la visualisation par caméra, le triage par les bras jusqu'à la sortie de la pièce, et examiner notre interface de supervision.

Ce projet nous a permis une bonne compréhension du système de production automatisé et de vision industrielle, comment réaliser un convoyeur et les différentes techniques de reconnaissance de formes et du couleur.

Pour l'acquisition d'image, nous avons utilisé une caméra USB à l'aide de langage de programmation MATLAB, l'image est traitée par les algorithmes de reconnaissance de formes ou bien de couleur avant d'actionner les bras de tri.

Nous avons réalisé notre circuit de puissance à base du Shield drive motor L293D qui fonctionne pour commander deux moteurs pas à pas bipolaires (les moteurs des bras de tri).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Concernant la conception mécanique, le convoyeur réalisé est de type à bande ; contient 03 cylindres : le premier est attaché au moteur à l'aide d'une courroie et les autres suivent le mouvement (cylindres suiveurs).

Les résultats des tests obtenus sont très satisfaisants. Ce travail nous a permis aussi de détailler des aspects pratiques de communication entre l'Arduino et Matlab , Arduino Uno et le Shield Drive Motor . Donc ce travail donne une solution possible et très efficace pour une commande optimale des systèmes de tri industriels.

Référence :

[1] Bacem jrad , *support de cours système automatisé* ,ISET Djerba, 2012.

[2] *Contrôleur de moteurs L293D pour Arduino .*
URL :http://tiptopboards.com/89-controleur-de-moteurs-l293d-pour arduino.html

[3] Chan, Tony F., and Jianhong Shen. *Image processing and analysis: variational, PDE, wavelet, and stochastic methods*. Society for Industrial and Applied Mathematics, 2005.

[4] Taleb-Ahmed, Abdelmalik, and Luc Devieubourg. *"Cours de vision industrielle-Contrôle qualité par camera linéaire."* J3eA 4 (2005): 004.

[5] Bertolino, Pascal. *Algorithmes pour la segmentation et l'amélioration de la qualité des images et des vidéos.* Diss. Université de Grenoble, 2012.

[6] Betioui.B, Arab.M , *Automatisation et contrôle d'un post de tri de pièces par camera couleur* **,** mémoire PFE, Université de Tlemcen , 2011.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

THE PERFORMANCE OF ELECTRO-FENTON PROCESS IN THE REMOVAL OF THE ORGANIC POLLUTING LOAD OF THE OLIVE MILL WASTEWATER

YAHIA Zineb
Laboratory of treatment and forming of polymers, Chemistry Department,
Faculty of sciences, M'hamed bougara University, Boumerdes 35000
(Algeria)., Boumerdes, zinebyahia66@gmail.com Tel.: +213554107278.

ZIATI Mounir
Laboratory of soft technologies, Physico-Chemical Valorization of Biological Materials and Biodiversity, Chemistry Department,

Abstract:

The treatment of olive mill wastewater is one of the most important environmental problems for Mediterranean countries. This effluent contains many organic compounds like polyphenols. This study focuses on performance evaluation of the electro-Fenton process, using graphite electrodes and hydrogen peroxide (H_2O_2) for removal of polyphenols and chemical oxygen demand from olive mill wastewater. The experiments are carried out at different values of the potential and for different pH of the medium. The results obtained under the optimal conditions show that 81% of the chemical oxygen demand and 77% of the polyphenols were eliminated when the pH = 3 and the imposed potential is 2 Volt.

Key words:

Olive mill wastewater, electro-Fenton, polyphenols, chemical oxygen demand, graphite.

Introduction:

The Mediterranean countries are confronted with the problem of the elimination of olive mill wastewater (OMW) from olive oil production. The latter is generally released into the natural environment without any prior treatment, thus causing a negative environmental (Ruiz-Rodriguez et al., 2010). Indeed, this effluent has a high saline load with conductivity of about 10 mS/cm, due mainly to potassium, chloride, calcium and magnesium ions and it is very acidic (pH = 4.5 - 5.5), rich in organic matter and polyphenols with low biodegradability (Ait Baddi et al., 2003; Samsunlu et al., 1998). OMW were constituted of water (83–92%), organic compounds (4–16%), and inorganic chemicals (1–2%) (Paredes et al., 1986; Perez et al., 1998). These effluents contain the suspended solids that may reach up to 190 g/L (Zouari, 1998) and quite phytotoxic (Komilis et al., 2005; Mantzavinos and Kalogerakis, 2005).

There are several techniques for the treatment of this effluent. Advanced oxidation processes (AOP) is very effective alternative, which consists of oxidizing organic matter. Such as photocatalysis (Rosenfeldt and Linden, 2004), ozonation (Zhang et al., 2008),

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

chlorine dioxide (van den Heuvel et al., 2006), Fenton-based process (Gözmen et al., 2003), (Dirany et al., 2012) and other strong oxidants (Jiang et al., 2012).

Electro Fenton is one of the advanced oxidation processes used in olive mill wastewater treatment technology. In this case, this method is considered as a viable alternative (Oliveros et al., 1997), (Canizares et al., 2007). Usually the electro-Fenton processes can classify into two categories, electro Fenton (EF) process involving H_2O_2 generation and EF process involving ferrous regeneration, which the efficiency of both processes can be comparable with the conventional chemical dosing methods (Brillas, 2000; Gözmen et al., 2003; Qiang et al., 2002). Therefore, Electro Fenton is powerful for degrading most organic compounds including toxic and non-biodegradable ones. Due to the increasing species and amount of toxic and bio refractory organic pollutants in wastewater, great attention has been paid on advanced oxidation processes (Sharma et al., 2011).

Numerous studies on processes have shown that the pH must be between 2 and 4 for optimal degradation of organic pollutants (Ai et al., 2007; Ghoneim et al., 2011; Nidheesh and Gandhimathi, 2012; Rosales et al., 2009; Wang et al., 2010; Zhou et al., 2007; Zhu et al., 2011)

The reaction machanism can be described by means of the following reactions (Losito et al., 2008; Rodrigo et al., 2014):

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\cdot} + OH^- \quad (1)$$

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow HO^{\cdot} + OH^- + H_2O \quad (2)$$

$$O_2 + H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2O_2 \quad (3)$$

Ferrous ions are consumed more rapidly than they are produced.

$$Fe^{2+} + HO^{\cdot} \rightarrow Fe^{3+} + HO^- \quad (4)$$

The objective of the present work is to investigate the electro-Fenton process for the removal of COD and polyphenols of olive mill wastewater by the study of the effect of several parameters, such as applied potential difference value and pH of the medium. An experimental approach was followed and completed with an analysis and global discussion of the results obtained.

Materials and methods:

Origin of the olive mill wastewater

The used olive mill wastewater is taken from olive oil industry in Algeria during the olive growing season and it has been maintained in the dark at 4 °C to avoid further degradation. The unique pretreatment of OMW has consisted of filtration under buchner for avoiding excessive quantity of solids.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Physicochemical Characterization of olive mill wastewater

The physicochemical analysis of olive mill wastewater is devoted to the determination of some physicochemical parameters. The pH was measured using an Inolab WTW brand pH meter, the conductivity is measured by a HACH HQ40d brand conductivity meter, the turbidity is measured from a HANNA instrument optical turbidmeter, the analysis of chlorides is carried out by Mohr method (RODIER, 1996), the determination of the concentration of total polyphenols is carried out with the official procedure by spectrophotometer (at 765 nm) (Slinkard and Singleton, 1977) in which the Folin-Ciocalteu reagent was used as a selective reagent for the total polyphenols. The chemical and biological oxygen demand "COD and BOD_5" is achieved according to method 5220 and to the norm AFNOR NF EN 1899-2 respectively, the total organic carbon "TOC" is measured according to the norm 8245. The assay trace elements (Fe and Ni) are performed using Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). The suspended solids are determined by centrifugation.

Electro Fenton treatment methodology

Various electrochemical mechanisms were applied to generate H_2O_2 or Fe^{+2} or reduce Fe^{+3} to Fe^{+2} in the Electro-Fenton process (Atmaca, 2009; Chou et al., 1999; Ventura et al., 2002). In this study, l'electro Fenton was conducted in a cylindrical reactor (Figure 1) containing 1L of the effluent, a magnetic stirrer, to homogenize the solution, and the graphite-based electrodes which are connected with potentiostat (Constanter/Netzgerat Universel PHYWE) and ammeter (PHYWE) to measure the current during the oxidation of the organic matter of the olive mill wastewater.

After the addition of the required amount of H_2O_2 (30g/L), the electro-fenton experiment was started (it should be noted that this concentration was chosen on the basis of a study already carried out on the effect of the H_2O_2 dose on the reduction of OMW pollution). During the experiments, a volume of filtrate sample was drawn after 30, 60, 90, 120, 150 and 180 minutes in order to find the optimum treatment time for the COD and polyphenols removal.

At the end of each manipulation, the graphite electrodes were cleaned with dilute hydrochloric acid (0.1 M), then rinsed with distilled water and dried at 105°C for about two hours. The reduction rate of the parameters pollution (chemical oxygen demand and polyphenols), expressed in percentage TX (%), was calculated using the following formula:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$TX(\%) = \frac{(c_iX - c_fX)}{c_iX} \times 100 \qquad (5)$$

Where: c_iX and c_fX are the concentrations of the element before and after electro-Fenton treatment (mg/L).

In order to optimize and better understand the treatment process, the different operating parameters, such as the applied potential difference value (1, 5; 2 and 2.5) and pH of the solution (3, 4.9 and 7), have been investigated.

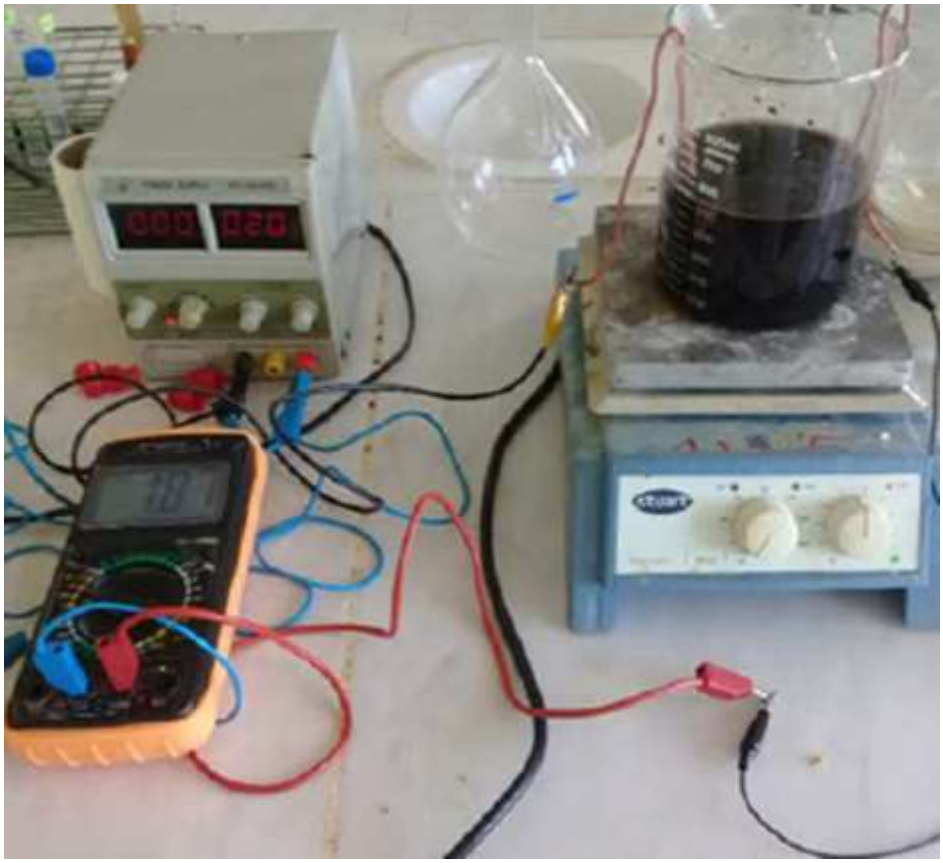


Fig. 1 The experimental arrangement used in the electro-Fenton.

Results and discussions:

Physicochemical characterization of olive mill wastewater

Olive mill effluents can be easily identified by their dark-brown colour and specifically their unpleasant odour. The analyses performed on this effluent (Table 1) demonstrate that it is principally characterized by a slightly acidic (pH around 4.9). The COD, BOD_5, TOC and

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

polyphenols values far exceed the authorized standard limits (Official Journal of the Algerian Republic 2006). These parameters confirm the OMW toxicity. The biodegradation of these matters causes oxygen consumption where a possible eutrophication of the receiving environment with a deterioration of the fauna and flora and the creation of harmful resistant species can take place; therefore, this effluent should be treated and removed.

Table 1. Main physicochemical characteristics of raw OMW.

Parameters	Value	Official journal of the Algerian republic 2006
pH	4.9	6.5-8.5
Conductivity (mS/cm)	7.6	/
Turbidity (mg)	3927	/
COD (mg/L)	14110	120
BOD_5 (mg/L)	18400	35
TOC (mg/L)	12460	/
Chloride (mg/L)	2217	/
Oxidizable matter (mg/L)	14730	/
Iron (mg/L	12.45	/
Nickel (mg/L)	0.729	/
Suspended matter (mg/L)	76770	/
Polyphenols (mg/L)	5610	/

Results of treatment of olive mill wastewater by electro Fenton

Effect of the applied potential difference

The applied voltage to the electrodes is an important operation parameter of the electron-Fenton method. As described by (Panizza and Cerisola, 2009), higher applied voltage leads to the generation of higher amounts of hydroxyl radicals from Fenton's reaction (Equation 6):

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\cdot} + OH^{-} \quad (6)$$

Figures 2 and 3 present the results of the removal rate of COD and polyphenols contents as a function of the applied potential difference, three values are tested (1.5, 2 and 2.5 V). At 1.5 V, the reduction rate of COD and polyphenols is 70 and 43% respectively, for a period of 90 min. The rise of the applied potential difference from 1.5 to 2V increases the removal effectiveness of the studied parameters until 88 and 98% of COD and polyphenols respectively. For a potential difference of 2.5V, there is a decrease in the removal efficiency

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

of the two pollutants studied (88% for COD and 98% for polyphenols). It was decided to carry out all the following experiments at a potential equal to 2V.

In electrochemical systems, higher applied voltage causes a higher applied current density which corresponds to the electro-regeneration of ferrous ions from ferric ion (equation 7), the efficiency of Fenton chain reactions will increase (Jiang and Zhang, 2007; Nidheesh and Gandhimathi, 2012).

$$Fe^{3+} + \dot{e} \rightarrow Fe^{2+} \qquad (7)$$

On the othor hand, when applying voltage increases, higher hydroxyl radical amount is formed. Thus increasing Fe^{2+} ions and hydroxyl radical amount resulted in higher removal efficiency (Samarghandi et al., 2014).

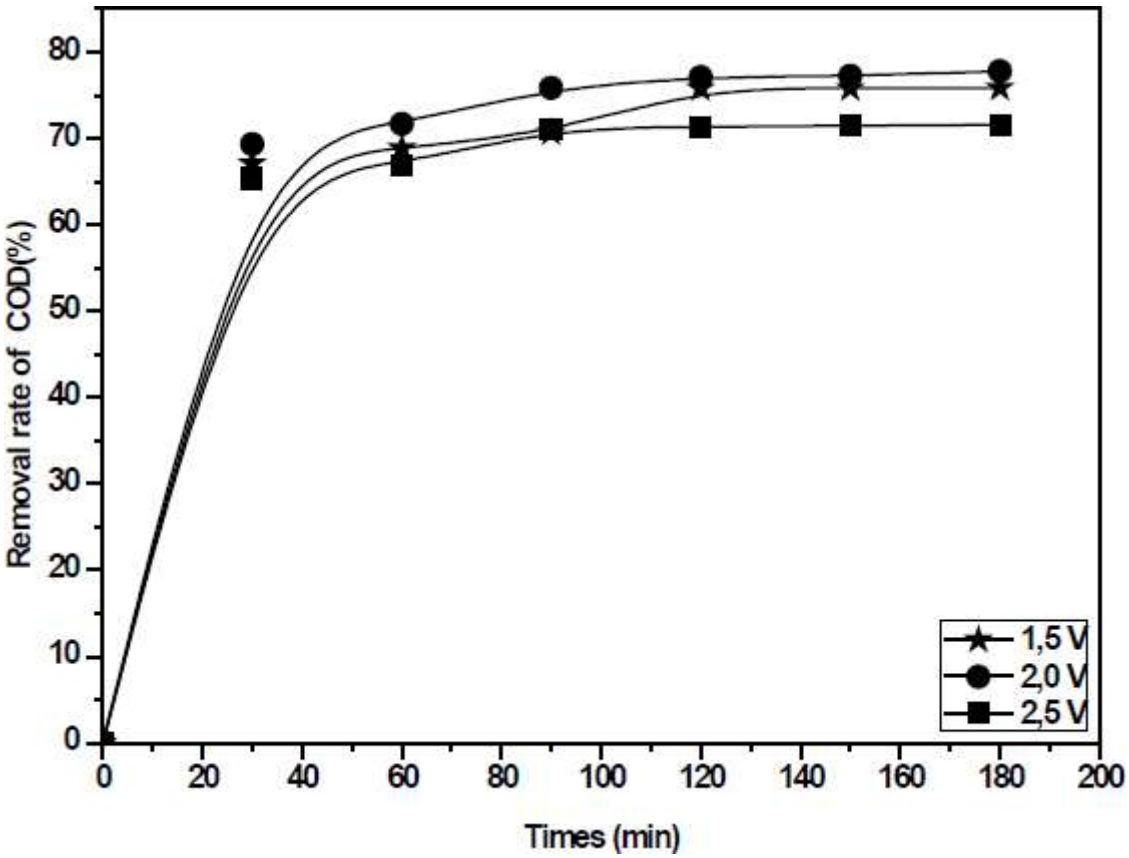


Fig. 2 Removal of COD as function of times, H_2O_2=30g/L,at different of potentials applied

However, it is also noteworthy that a high potential cause a rapid oxidation of electrodes, leading to higher energy consumption. In addition, at high potential, there is a risk of loss of a large part of the heat energy in the system and the coalescence of gas bubbles, which leads to decrease the electro-fenton efficiency.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

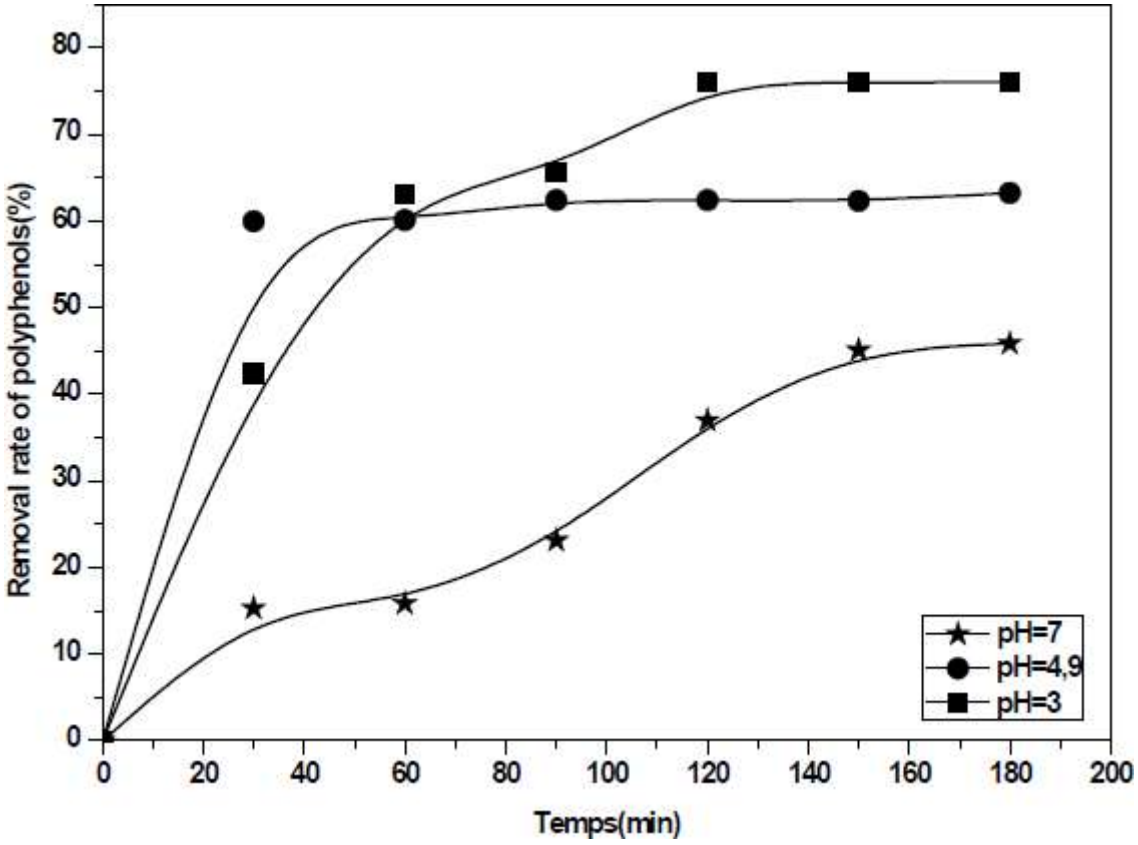


Fig. 3 Removal of polyphenols as function of times.

Effect of pH initial

The effect of pH upon the efficiency of the electro-fenton process was carried out. Indeed, this parameter affects the iron ion solubility and the generation of OH°.

As shown in figures 4 and 5, the efficiency of the removal of COD and polyphenols from OMW had a maximum at pH = 3 (81 % for COD and 77 % for polyphenols after 120 minutes of contact time). Raising the pH of medium from 3 to 7 has decreased the removal of the sudied polltant ; for exemple, at pH= 7, the removal of polyphenols was reduced by more than half compared to pH equal to 3. Similar trends were reported for degradation of different organic compounds by classic Fenton, photo-Fenton, and electro-Fenton processes (Alalm et al., 2015; Babuponnusami and Muthukumar, 2012; Bautista et al., 2007; de Luis et al., 2009; Peres et al., 2004).

At higher pH non-reactive iron forms appear in wastewater: oxohydroxides or hydroxides precipitates and acts as radical scavengers. In this situation, the amount of iron available for

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

radical generation is significantly lower than for the same dose, but in a lower pH. In addition the redox potential of OH° decreases with increasing pH (Babuponnusami and Muthukumar, 2014).

On the other hand, lowering the pH below 3, results in the appearance of numerous iron aqua complexes and hydration H_2O_2 to $[H_3O_2]^+$, which is more stable and therefore less reactive with Fe^{+2} (Bogacki et al., 2015). Similar results we obtained by (Bautista et al., 2007; Lucas and Peres, 2009; Peres et al., 2004).

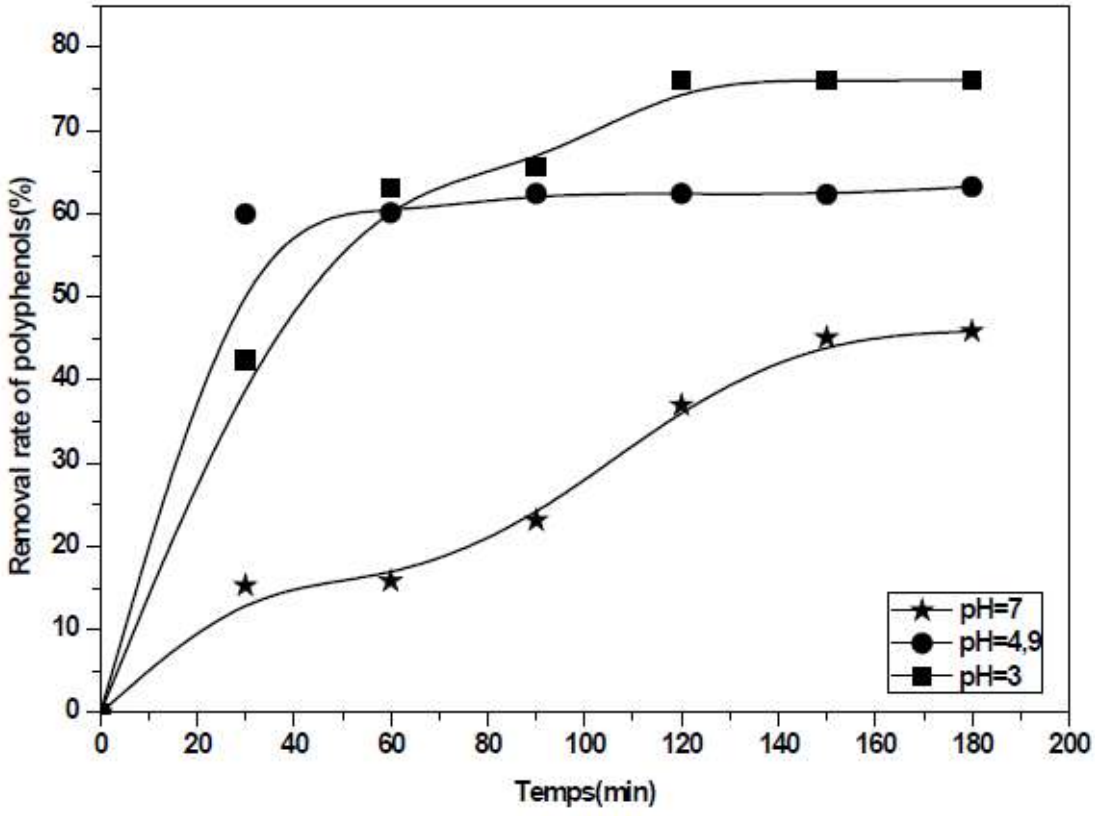


Fig. 1 Removal of polyphenols as function of times.

The experimental results revealed that for a free pH (4.9) when time =60 minutes we have 60% removal of polyphenols after stabilizing as a function of time. In neutral medium (pH=7) there is a low removal of polyphenols due to the absence of H^+ in the reaction medium, but in acid medium after 120 minutes of contact time there is a 77% removal of polyphenols, this result can be explained by the regeneration of OH° hydroxyl radicals which are responsible

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

for degrading polyphenols. As indicated in reaction (2), when the ferrous ion reacts with H_2O_2 it will generate strong oxidant hydroxyl radicals (OH°) (Khoufi et al., 2007).

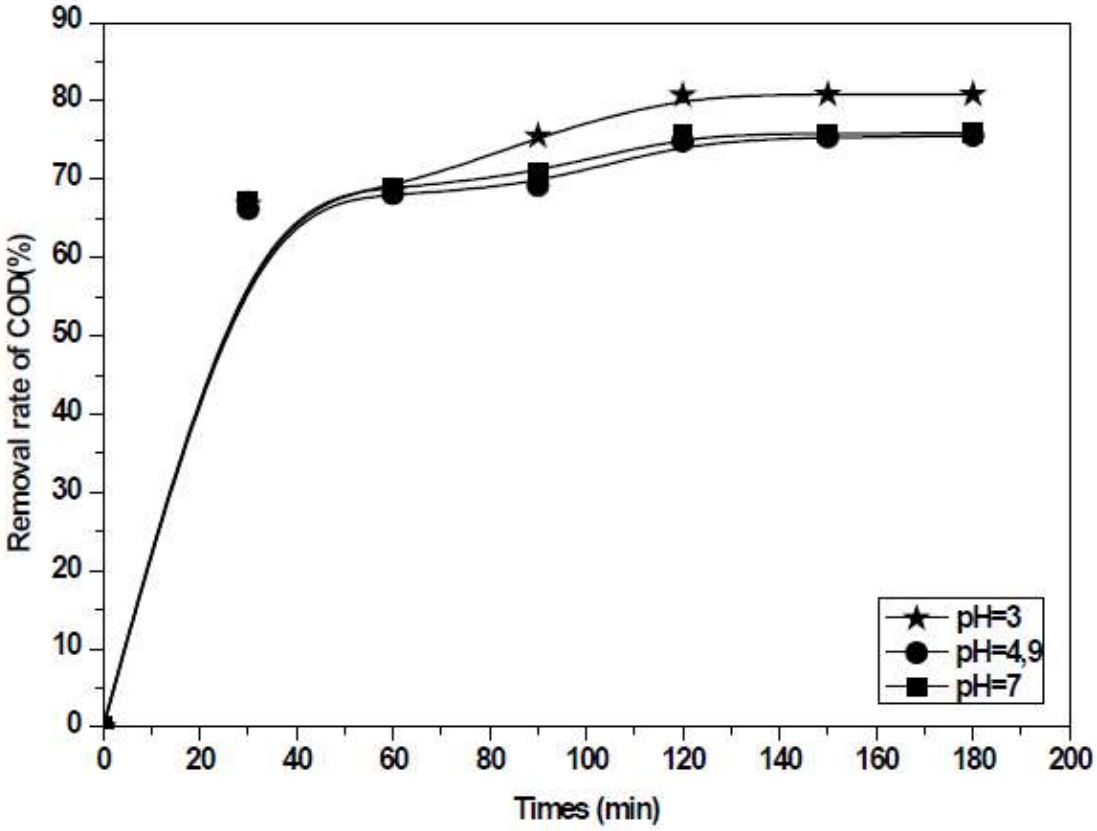


Fig. 2 Removal of COD as a function of times.

Conclusion:

The present work studied the effectiveness of the electrofenton process for the removal of the organic pollution of olive mill wastewater (COD and polyphenols) which far exceed the allowed standard limits.

It has been shown that the efficiency of the Electro-Fenton process depends on many operational parameters, such as : pH, and potential applied. According to the results obtained, the optimum operating conditions of the process for the elimination of organic pollution are the initial pH of 3 and applied voltage of 2 V. Under these conditions, COD and polyphenols removal efficiency of 81 and 77% respectively can be reached

- The electro Fenton system can be a promising pretreatment process for olive mill wastewaters, because no expensive equipment is required.
- Finally, The effects and relevance of the results imply the need for the OMW to be treated before its discharge into the sewer system.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

References:

Ai Z., Mei T., Liu J., Li J., Jia F., Zhang L., Qiu J. (2007). *Fe@ Fe_2O_3 core− shell nanowires as an iron reagent. 3. Their combination with CNTs as an effective oxygen-fed gas diffusion electrode in a neutral electro-Fenton system.* Journal Physic Chemistry. C **111**, 14799–14803.

Ait Baddi G., Hafidi M., Gilard V., Revel J.C. (2003). *Characterization of humic acids produced during composting of olive mill wastes: elemental and spectroscopic analyses (FTIR and ^{13} C-NMR)*. Agronomie **23**, 661–666.

Alalm M.G., Tawfik A Ookawara S. (2015). *Degradation of four pharmaceuticals by solar photo-Fenton process: kinetics and costs estimation*. Journal of Environmental Chemistry. Eng. **3**, 46–51.

Atmaca E. (2009). *Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method. Journal . Hazardous Materials*. **163**, 109–114.

Babuponnusami A., Muthukumar K. (2012). *Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes*. Chemical. Engineering. J. *183*, 1–9.

Babuponnusami A., and Muthukumar K. (2014). *A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment*. J. Environ. Chem. Eng. *2*, 557–572.

Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., Casas J.A., Rodriguez J.J. (2007). *Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment*. Journal of Hazardous Materials. **143**, 128–134.

Bogacki J., Marcinowski P., Naumczyk J. (2015). *Cosmetic wastewater treatment using coagulation and Fenton processes*. Chall. Modelisation Technolgy. ***6.***

Brillas E. (2000). *Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes*. Water Research. **34**, 2253–2262.

Canizares P., Lobato J., Paz R., Rodrigo M.A., and Sáez, C. (2007). *Advanced oxidation processes for the treatment of olive-oil mills wastewater*. Chemosphere **67**, 832–838.

Chou S., Huang Y.-H., Lee S.-N., Huang G.-H Huang, C. (1999). *Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by electro-Fenton method*. Water Research. **33**, 751–759.

Dirany A., Sirés I., Oturan N., Özcan A., Oturan M.A. (2012). *Electrochemical treatment of the antibiotic sulfachloropyridazine: kinetics, reaction pathways, and toxicity evolution*. Environmental Science Technology. **46**, 4074–4082.

Ghoneim M.M., El-Desoky H.S., Zidan N.M. (2011). *Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions*. Desalination **274**, 22–30.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Gözmen B., Oturan M.A., Oturan N., Erbatur O. (2003). *Indirect electrochemical treatment of bisphenol A in water via electrochemically generated Fenton's reagent*. Environ. Science Technology. ***37***, 3716–3723.

van den Heuvel M.R., Leusch F.D., Taylor S., Shannon N., McKague A.B. (2006). *Assessment of the reproductive-endocrine disrupting potential of chlorine dioxide oxidation products of plant sterols*. Environmental Science Technology ***40***, 2594–2600.

Jiang C., Zhang J. (2007). *Progress and prospect in electro-Fenton process for wastewater treatment.* J. Zhejiang Univ.-Science. A ***8***, 1118–1125.

Jiang J., Pang S.-Y., Ma, J., Liu H. (2012). *Oxidation of phenolic endocrine disrupting chemicals by potassium permanganate in synthetic and real waters.* Environmental Science Technology. ***46***, 1774–1781.

Khoufi S., Feki F., Sayadi S. (2007). *Detoxification of olive mill wastewater by electrocoagulation and sedimentation processes*. Journal of Hazardous Materials. **142**, 58–67.

Komilis D.P., Karatzas E., Halvadakis C.P. (2005). *The effect of olive mill wastewater on seed germination after various pretreatment techniques.* Journal of Environmental Management. **74**, 339–348.

Losito I., Amorisco A., Palmisano F. (2008). *Electro-Fenton and photocatalytic oxidation of phenyl-urea herbicides: An insight by liquid chromatography–electrospray ionization tandem mass spectrometry*. Appl. Catalyse. B Environmental. **79**, 224–236.

Lucas M.S., Peres J.A. (2009). *Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent*: Kinetic study. Journal of Hazardous Materials. **168**, 1253–1259.

de Luis A., Lombraña J.I., Varona F., Menéndez A. (2009). *Kinetic study and hydrogen peroxide consumption of phenolic compounds oxidation by Fenton's reagent.* Korean Journal Chemical Engineering. **26**, 48–56.

Mantzavinos D., Kalogerakis N. (2005). *Treatment of olive mill effluents. Environmental.* Int. *31*, 289–295.

Nidheesh P.V., Gandhimathi R. (2012). *Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment:* an overview. Desalination **299**, 1–15.

Oliveros E., Legrini O., Hohl M., Müller T., Braun A.M. (1997). *Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction.* Chem. Eng. Process. Process Intensif. **36**, 397–405.

Panizza M., Cerisola G. (2009). Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. Water Res. **43**, 339–344.

Paredes M.J., Monteoliva-Sanchez M., Moreno E., Perez J., Ramos-Cormenzana A., Martinez J. (1986). *Effect of waste waters from olive oil extraction plants on the bacterial population of soil.* Chemosphere **15**, 659–664.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Peres J.A.S., Melo de Carvalho L.H., Boaventura R.A.R. Costa C.A.V. (2004). *Characteristics of p-Hydroxybenzoic Acid Oxidation using Fenton's Reagent*. J. Environ. Sci. Health Part - ToxicHazardous Subst. Environment Engineering. **39 :**2897–2913.

Perez J., De La Rubia T., Hamman O.B., Martinez, J. (1998). *Phanerochaete flavido-alba laccase induction and modification of manganese peroxidase isoenzyme pattern in decolorized olive oil mill wastewaters.* Appl Environmental Microbiology **64 :** 2726–2729.

Qiang Z., Chang J.-H., Huang C.-P. (2002). *Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions.* Water Research. **36 :** 85–94.

RODIER J. (1996). *L'analyse de l'eau naturelle, eaux résiduaires, eau de mer*. Denod Paris **1 :** 1383.

Rodrigo M.A., Oturan N., Oturan M.A. (2014). *Electrochemically assisted remediation of pesticides in soils and water:* a review. Chemical. Review **114 :** 8720–8745.

Rosales E., Pazos M., Longo M.A., Sanromán M.A. (2009). *Electro-Fenton decoloration of dyes in a continuous reactor: a promising technology in colored wastewater treatment.* Chemical Engineering Journal. **155 :** 62–67.

Rosenfeldt E.J., Linden K.G. (2004). *Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes*. Environment Science Technology. **38 :** 5476–5483.

Ruiz-Rodriguez A., Soler-Rivas C., Polonia I., Wichers H.J. (2010). *Effect of olive mill waste (OMW) supplementation to Oyster mushrooms substrates on the cultivation parameters and fruiting bodies quality*. Int. Biodeterior Biodegradation. **64 :** 638–645.

Samarghandi M.R., Shabanloo A., Shamsi K., Mehralipour J., Poureshgh Y. (2014). *Performance of electrofenton process to remove cyanide from aquatic environments in presence of interfering humic acids*. Journal of Health **4 :** 293–303.

Samsunlu A., Tünay O., Alp K. (1998). *Characteristic and treatment of olive oil wastewater.* In Proceedings of the Sixth Control of Industrial Pollution Symposium, pp. **3–5**.

Sharma S., Ruparelia J.P., Patel M.L. (2011). *A general review on Advanced Oxidation Processes for waste water treatment. In Nirma University International Conference,* Ahmedabad, Gujarat, p.

Slinkard K., and Singleton V.L. (1977). *Total phenol analysis: automation and comparison with manual methods.* Am. J. Enol. Vitic. ***28*** **:** 49–55.

Ventura A., Jacquet G., Bermond A., and Camel V. (2002). *Electrochemical generation of the Fenton's reagent: application to atrazine degradation.* Water Research. ***36*** **:** 3517–3522.

Wang C.-T., Chou W.-L., Chung M.-H., Kuo Y.-M. (2010). *COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode.* Desalination ***253*** **:** 129–134.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Zhang H., Yamada H., Tsuno H. (2008). *Removal of endocrine-disrupting chemicals during ozonation of municipal sewage with brominated byproducts control.* Environmental Science of Technology **42 :** 3375–3380.

Zhou M., Yu, Q., Lei L., Barton G. (2007). *Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system.* Sep. Purification of Technology. **57 :** 380–387.

Zhu X., Tian, J., Liu R., Chen L. (2011). *Optimization of Fenton and electro-Fenton oxidation of biologically treated coking wastewater using response surface methodology*. Sep. Purification of Technology. **81 :** 444–450.

Zouari N. (1998). *Decolorization of olive oil mill effluent by physical and chemical treatment prior to anaerobic digestion.* J. Chem. Technol. Biotechnol. Int. Res. Process Environmental. Clean Technology. **73 :** 297–303.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Recycling of plastic waste into fuel

W. Boultif ;
Enseignante checheur MAA, Université de skikda, faculté de technologie,
Adresse BP : 26 el hadaiek , skikda

S. Benkacem;
University of Mohammed Seddik Ben Yahia- Jijel, Algeria.

E.Zouaoui
Enseignante checheur Professeur, Université de skikda, Faculty of Technology, Laboratory of Catalysis and Bioprocesses and the Environment, Adresse BP : 26 el hadaiek , skikda

Abstract:

The aim of this research was to synthesize a fuel from plastic waste. A pyrolysis experiment is carried out on plastic waste of PE, PET and PVC of 400 grams. A series of tests were carried out in a temperature range of 250 to 300 ° C, under pyrolysis conditions such as the rate of heating and the reactor used. Plastic waste has been broken down into three types: production gas, liquid and solid residues. The result obtained shows that the properties of pyrolysis oil are very close to those of diesel. Therefore, it can be used as an alternative fuel for compression ignition engines**.**

Key words: Recycling, plastic, fuel, pyrolysis, reactor, diesel

Introduction:

Aujourd'hui, les matières plastiques sont présentes dans presque tous les secteurs car ils jouent un rôle essentiel dans l'amélioration de la vie de l'être humain. Le plastique devenue indispensable dans des nombreux domaines de haute technologie en raison de leur faible densité, leur durabilité, un cout relativement faible, sa facilité d'utilisation et de transformation aux nombreux produits répondant aux exigences de la vie, tels que les bouteilles et les pots de yaourt aux ustensiles de cuisine. Sont généralement des polymères organiques, synthétiques, le plus souvent issus de la pétrochimie. La production mondiale du plastique a augmenté de 1.5 millions de tonnes en 1950 à 322 millions de tonnes en 2015, avec une augmentation de 3,5% par rapport à 2014 (PlasticsEurope, 2016)

Creative Commons Attribution-Non Commercial-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Problematic:

L'augmentation continue par la demande du plastique qui conduit à l'accumulation des déchets plastiques chaque année, ce qui représente un grand danger pour l'environnement (l'eau, le sol et l'air) et un risque sanitaire à l'échelle mondiale, due à l'augmentation des émissions aux composées nocives. L'océan est le plus sensible à la pollution de plastique, le ruissèlement et le vent expliquent le fait qu'une grande partie des déchets plastiques issus de terres finissent en mer après avoir été laissées à l'abandon. Alors La mise en œuvre de stratégies efficaces pour la valorisation des déchets plastiques est indispensable pour réduire leur impact sur l'environnement.

Dès 1970, des partisans de l'environnement ont commencé à mettre en avant le concept de recyclage, c'est-à-dire la récupération des plastiques usagés pour les réutiliser sous une autre forme. Le recyclage permet de donner une nouvelle vie à un objet en plastique inutilisable. Ces déchets plastiques redeviennent alors de nouveaux matériaux capables de nous rendre service.

Différents technologies de valorisation des matières plastiques ont été appliquées pour la gestion de ces déchets de polymères. La technologie derrière son succès est les processus de dépolymérisation qui peuvent aboutir à un schéma industriel très rentable et durable, offrant un rendement élevé et un minimum de déchets.

Materials and methods:

Parmi ces différentes stratégies, la pyrolyse a reçu une plus grande attention et c'est une voie prometteuse produire des combustibles liquides et des produits chimiques (monomère) et pétrochimiques Comme carburants (diesel et essence), les carburants produits à partir de plastiques peuvent être propre, sans soufre et avoir des propriétés similaires à celle des carburants d'origine fossiles. Cette technologie fonctionne sans flux d'air et ne génère aucun polluant puisque elle est conduite dans un système fermé. Le réacteur cylindrique métallique, permet de chauffer la charge placée à l'intérieur jusqu'à des températures avoisinant les 400°C à l'aide d'un réchaud à gaz. Il est thermiquement isolé avec une peinture résistante jusqu'à 600°C. Le réacteur équipé d'un thermomètre permet de mesurer la température du processus en temps réel et elle est enregistrée à l'aide d'un chronomètre et manomètre pour mesurer la pression. Un condenseur refroidi à l'eau est raccordé à la sortie du réacteur. Les produits condensés sont récupérés dans un erlenmeyer.

Creative Commons Attribution-Non Commercial-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Mode opératoire :

Nous avons la première fois expérimenté notre protocole par PET et PS (des pots de yaourt colorés) mais comme la température n'a pas dépassé 160 °C, on a utilisé une deuxième source de chaleur qui est un « chalumeau » et on a changé le système de refroidissement de forme U à celle d'un serpentin. Dans le deuxième essai, 400 g de PET, PE. PVC ont été chargés individuellement sans aucun catalyseur dans le réacteur. La température du réacteur a ensuite été élevée de la température ambiante jusqu'à 300 °C pour l'évaporation de la charge, et la pression a atteint environ 4 bar. Ensuite, les gaz de pyrolyse traversent un condenseur en cuivre refroidi avec de l'eau glacée, puis les condensats sont récupérés à deux températures différentes. Les gaz non condensés sont divisés en deux parties, une partie est évacuée par un tuyau d'évacuation, la deuxième partie est récupérée dans un ballon, tandis que les résidus restent au fond du réacteur.



Fig1. Expositif expérimental de la pyrolyse

Results and discussions:

1. **Observations :**

   ✓ La couleur des huiles dépend de leur nature (nature des déchets plastiques) et des traitements qu'elles ont subi (chimiques ou autres). Elle varie de l'incolore au brun

Creative Commons Attribution-Non Commercial-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

foncé.

✓ Un grand dégagement des odeurs presque étouffantes a été remarqué au cours de la

réaction (caractéristique de pétrole).

✓ Les produits de dégradation ont été classés en trois groupes :

- les produits liquides.
- les produits gazeux et les résidus.
- Le charbon au fond du réacteur.

Les fractions liquides et gazeuses sont ensuite été caractérisées afin d'être utilisées comme carburant alternatif.



Fig2: les produits obtenus

2. Caractérisation des produits :

Pour montrer que les produits obtenus sont des hydrocarbures, on a effectué une analyse chromatographique pour les deux échantillons des liquides obtenus à différentes températures 200°C et 250°C et produits gazeux.

Les compositions des liquides obtenus par pyrolyse non catalytique de PET, PE et PVC sont représentées dans la Figure III.20. On peut remarquer que les hydrocarbures dérivés de la pyrolyse non catalytique sont constitués d'une large gamme de chaînes carbonées (C6-C8) dans le liquide obtenu à 200°C avec une petite différence pour le liquide obtenu à 250°C. On note qu'on peut avoir des hydrocarbures à plus de C8 ; on arrive même à C9-C21 mais du à la quantité récupérée des phases liquides et gazeuses de la pyrolyse ce qui conduit à des analyses qui ne sont pas complètes.

Creative Commons Attribution-Non Commercial-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

D'après ces résultats, on remarque un pourcentage en produits benzéniques environ 60% par rapport aux autres produits. En effet, les deux fractions liquides obtenues à partir de la pyrolyse non catalytique contiennent des composés aromatiques en C5-C9.

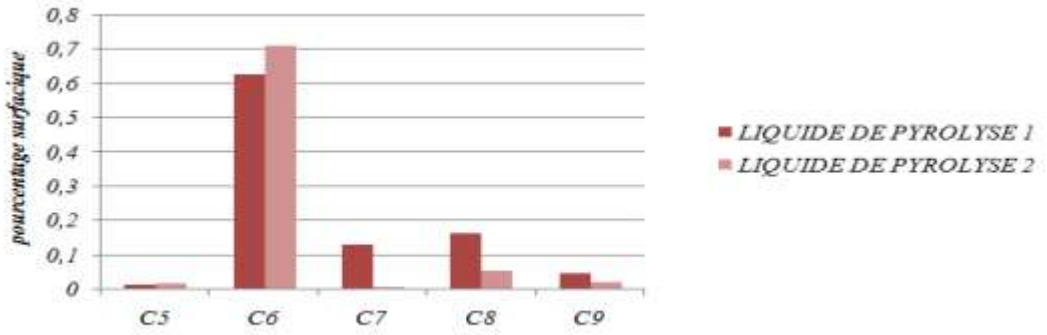


Fig3; l'histogramme des résultats chromatographiques

Tab1;pourcebtage des produits par chromatographie

PRODUITS	Cxaromatique/Cx	Cxaromatique/Cx2
NON ARMOTIQUE	1,575029	1,792749
BENZENE	62,670305	71,33338
TOLUENE	13,249753	15,0813
ETHYLBENZENE	13,613932	0,674047
METAXYLENE	2,899613	1,011824
PARAXYLENE		3,287132
ORTHOXYLENE	1,107402	1,260481
C9 AROMATIQUE	2,817794	3,207305
C9 AROMATIQUE	2,066171	2,351783

Creative Commons Attribution-Non Commercial-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

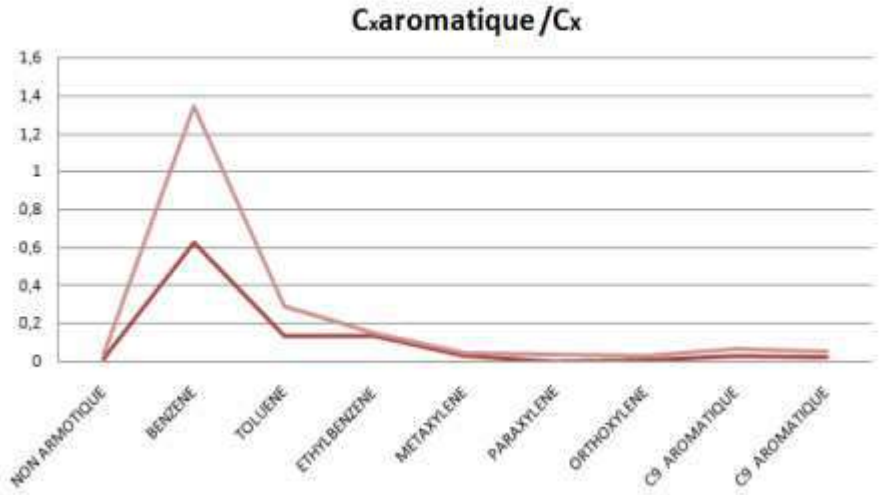


Fig4; courbe des pourcentage en aromatiques par chromatographiques

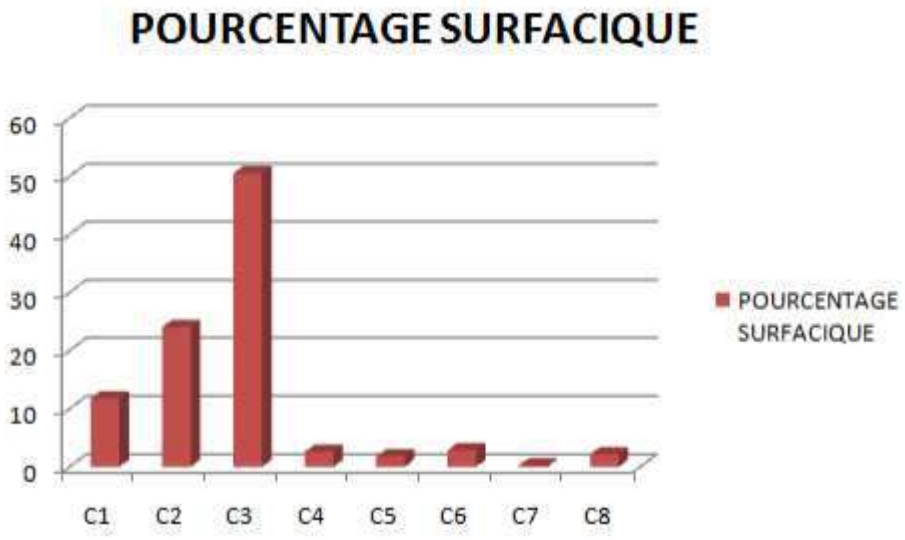


Fig5; l'histogramme des pourcentages surfaciques des produits des résultats chromatographiques

Le Tableau 2 représente la concentration des alcanes contenus dans le liquide obtenu à partir de la pyrolyse non catalytique du PET, PVC et du PE :

Creative Commons Attribution-Non Commercial-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Tab 2; pourcetage des produits par chromatographie des alcanes contenu dans le gaz

produits	concentration
méthane	0,072
éthane	0,074
propane	0,11
iso butane	0,004
n butane	0,003
iso butane	0,004
n pentane	0
n hexane	0,002

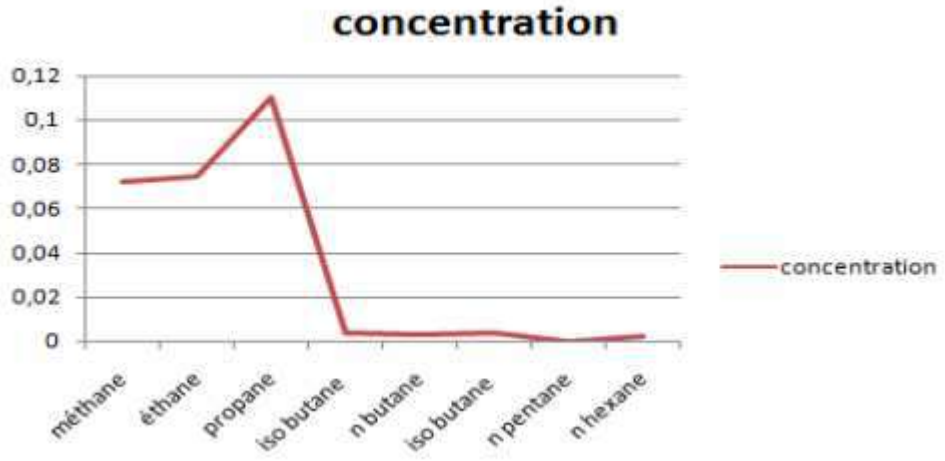


Fig6; concentrations des alcanes contenu dans le gaz de pyrolyse non catalytique

On remarque la présence des alcanes dans la fraction gazeuse avec 0.11% de propane. Ces résultats nous montrent que la proportion en composés lourds et légers est pratiquement indépendante de la nature du déchet plastique ce qui confirme les travaux de **RASOLONJATOVO Henitsoa Safidy Josephson**.Nous remarquons aussi la présence d'une perte importante qui peut être représentée par des gaz incondensables comme le butane et le propane qui sont emprisonnés dans nos composés bruts.

- Les produits issus de la pyrolyse des matières plastique sont principalement des hydrocarbures liquides et gazeux. Les liquides peuvent être soit brûlés pour la production de chaleur, soit subir un raffinage supplémentaire pour produire des carburants de haute qualité. A partir de la fraction liquide, on peut récupérer des hydrocarbures dans la gamme de l'essence (C4-C12), du kérosène (C10-C18), du diesel (C12-C23), et d'huile moteur (C23-C40) (Almeida and Marque, 2015). Les gaz peuvent être liquéfiés sous forme de carburants

Creative Commons Attribution-Non Commercial-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

ou utilisés comme combustibles pour chauffer le réacteur de pyrolyse (3).

- Concernant la composition des produits liquides de pyrolyse, (Williams and Williams, 1999) ont rapporté que le composé aliphatique composé d'alcanes, d'alcènes et des dièns étaient le principal composé trouvé dans le liquide dérivé de la pyrolyse noncatalytique du EBD. (Panda et al 2010) ont rapporté que le polyéthylène se décompose en une gamme de paraffine et d'oléfines et le rapport de paraffine/oléfine diminue avec l'augmentation de la température et du temps.
- Kuncser (2011) a trouvé que le liquide provenant de la pyrolyse de PE avait une viscosité de 0,73 mPa.s et un point d'éclair de -3°C. Après une distillation des liquides de pyrolyse, la raction gasoil provenant du PE avait une viscosité de 1,4 mPa.s et un point d'éclair de 50°C. A cause du manque de temps, les autres étapes de distillation et la caractérisation physique des produits sont complétées par les résultats des travaux de recherche publiés par **RASOLONJATOVO Henitsoa Safidy Josephson**.Le tableau ci-après montre les propriétés hysiques de quelques échantillons d'huile brute et de leurs fractions de distillation :

Tab 3: Caractéristiques d'huile pyrolytique et leurs produits distillés sous vide

Type de déchets	Type d'huile	Viscosité à 25°C (csk)	Densité	Point d'éclair
PET	Huile brute	-	1.01	-
PS	Fraction légère	-	0.86	-
	Résidu lourd	8.63	0.91	27
	Huile brute	8.48	0.94	25
PVC	Fraction légère	-	0.78	-
	Résidu lourd	3.72	0.89	32
	Huile brute	3.14	0.91	22

Une étude expérimentale a été menée par (Kalargaris et al 2017) pour analyser les performances de combustion et les caractéristiques d'émission d'un moteur diesel fonctionnant avec le liquide issu de la pyrolyse du polyéthylène basse densité à 700 °C (LDPE700) à 75% et 100% de la charge. Ils ont trouvé que le LDPE700 a décrit un profil de pression maximale

Creative Commons Attribution-Non Commercial-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

dans le cylindre similaire à celui du diesel, un délai d'allumage presque identique avec le diesel, des valeurs de pic de dégagement de chaleur inférieures à celles du diesel pour les deux charges et a produit moins de NOx, de CO et de CO_2 que le diesel. (Kaimal and Vijayabalan, 2015) ont rapporté que les mélanges de (liquide pyrolytique/diesel conventionnel) ayant des proportions supérieures à 25/75%, ont un délai d'allumage plus long, une pression maximale dans le cylindre plus élevée et un taux de dégagement de chaleur plus élevé en raison de l'indice de cétane inférieur à celui du diesel conventionnel. Le rendement thermique du moteur a diminué de 3-4% lorsque les mélanges de liquide pyrolytique/diesel conventionnel ont été utilisés en comparaison avec le diesel. Toutes les émissions mesurées ont augmenté avec l'augmentation du ratio de mélange. Ils ont suggéré que le mélange 25% liquide pyrolytique/diesel peut être considéré comme un remplacement efficace du diesel dans les moteurs à allumage par compression sans aucune modification et il produit moins de NOx, de CO et de CO_2 que le diesel.

2. Conclusion:

La production des hydrocarbures à partir des déchets plastique est possible étant donné les résultats obtenus, en conséquent , la conversion des déchets plastiques en carburant liquide et en un gaz de pyrolyse par un système réactionnel fermé qui ne génère aucun polluant présente une bonne solution pour les industries pour la gestion des déchets plastiques .

Références:

LAFONT, René (2021)**,** méthodes physiques de séparation et d'analyse et méthodes de dosage des biomolécules, disponible sur http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/lafont/index.html.Consulté le 16-06-2021

KASSARGY, Chantal (2018)**..** Contribution à l'étude de la valorisation énergétique des résidus de plastique par craquage catalytique. s.l. : grade de Docteur de L'Ecole nationale supérieure Mines-Télécom Atlantique Bretagne-Pays de la Loire - IMT Atlantique.

khodakov, andrie," Recyclage et valorisation des déchets plastiques : comment ça marche ? "09 12 2020, disponible sur : https://theconversation.com/recyclage-etvalorisation-des-dechets-plastiques-comment-ca-marche-149288.Consulté le 22-05-2021.

Site web :"Qu'est ce qu'un point d'éclair", disponible sur : https://www.formedit.com/transport-de-marchandises-dangereusesclassement-des-marchandisesdangereusesliquide-inflammables/.Consulté le 20-06-2021

Site web :**eurofins company**, 2015-2021, disponible sur : https://eag.com/fr/techniques/chromatography/high-performance-liquid-chromatographyhplc/.Consulté le 16-06-2021

Creative Commons Attribution-Non Commercial-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

IMPACT DU CHLORE UTILISÉ EN TRAITEMENT DE L'EAU POTABLE SUR LES TUBES EN POLYÉTHYLÈNE

Fatima Zohra TALHI
Docteur, Ecole Normale Supérieure de Sétif, Département des Sciences, Laboratoire de Physico-chimie des Hauts Polymères (LPCHP), Université Ferhat Abbas Sétif 1, e-mail: f-z.talhi@ens-setif.dz

Yacine Nouar
Docteur, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Ferhat Abbas Sétif 1, Laboratoire de Physico-chimie des Hauts Polymères (LPCHP), Université Ferhat Abbas Sétif 1, e-mail: nouar-y@univ-setif.dz

Abstract:
Chlorine as water disinfectant is frequently dosed into the drinking water network to maintain the high quality of potable water. Considering his strongly oxidative nature, chlorine impact on the aging of polyethylene pipes is a matter of interest. In the present study, samples prepared with two polyethylene pipe grades (PE100 classification) were subjected to an accelerated aging in 400 ppm and 4000 ppm of sodium hypochlorite (NaOCl) solution with a pH level of 6.5 at room temperature. Control samples were also immersed in non chlorined distilled water. After one week of conditioning, the surface analysis with differential scanning calorimeter (DSC) revealed significant antioxidants consumption. Sample characterization applying FTIR-spectroscopy, melt flow rate (MFR) and tensile testing indicated degradation of PE grades after 6 weeks of exposure. However, material aging in 4000 ppm chlore concentration was found to be much faster than in 400 ppm.

Key words: Polyethylene pipes, antioxidants, chlorined disinfectant, potable water.

Introduction:

La désinfection est un traitement chimique de l'eau visant à éliminer les micro-organismes pathogènes : bactéries, virus et parasites ... Elle est assurée par des oxydants chimiques tels que le chlore, le dioxyde de chlore ClO_2, l'ozone O_3 et, dans un certain nombre de cas, par le rayonnement UV (White, 2010). La désinfection est réalisée non seulement en station de traitement (la phase finale du processus de traitement) mais également en réseau de distribution où le chlore et le dioxyde de chlore (ClO_2) sont généralement ajoutés à cause de leur efficacité (Davis et Lambert, 2002 ; White, 2010). Ces réseaux sont constitués principalement de tubes à base de polyéthylène (PE).

Le PE est utilisé dans les systèmes de tubes sous pression (eau et gaz) depuis la fin des années 1960 en raison de ses nombreux atouts notamment sa langue durée de vie estimée à plus de 50 ans dans des conditions optimales d'utilisation, et jusqu'à même 100 ans pour certains types de PE plus performants (ISO9008, 2003; Grann-Mayer, 2005) classés PE100 selon la norme ISO1216 (1995). En service, les tubes d'eau seront en contact direct avec les désinfectants. Considérant leur grande réactivité chimique et leur pouvoir oxydant, l'effet des

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

désinfectants sur le matériau de tubes est un élément d'intérêt afin de prévenir les défaillances prématurées des conduites d'eau. De ce fait, plusieurs travaux de recherche ont été menés dans ce sens (Hassinen et al., 2004; Lundbäck et al., 2006 ; Chung et al., 2007). Dans des travaux similaires (Dear et Mason, 2001; Hassinen, 2004; Andrew et Dietrich, 2009 ; Colin et al., 2009a ; Devilliers, 2011), le PE de tubes a été soumis aux conditions de vieillissement accéléré à l'échelle laboratoire en l'exposant à forte concentration en désinfectants, et à différentes températures, notamment en chlore (sous forme d'hypochlorite de sodium NaClO) (jusqu'à 4000 ppm à 23 °C) (Devilliers, 2011) et en dioxyde de chlore (ClO_2) (jusqu'à 100 ppm à 40°C) (Colin et al., 2009a). En résultat, une perte intensive des antioxydants, initialement présents dans la matrice du polymère (Terselius et al., 1982 ; Bartz, 1984), a été constatée. Selon plusieurs auteurs (Allen et al., 1990 ; Gedde et al., 1997 ; Viebke et Gedde, 1997; Billingham, 2000), cette perte est due à l'extraction des antioxydants (par le milieu environnant), suivie de leur consommation chimique par les désinfectants de l'eau comme l'expliquent d'autres auteurs (Hassinen, 2004 ; Colin et al., 2009a ; Devilliers ; 2011). Le matériau de tubes ne sera donc plus protégé et susceptible d'être oxydé par les désinfectants ou autres oxydants présents à son environ, ce qui conduira à la détérioration de ses caractéristiques physico-chimiques et mécaniques (Haywood, 1957 ; Kambe, 1978 ; Terselius, 1982) et conséquemment à la diminution de la durée de vie des tubes (Colin et al., 2009b).

Yu et al. (2011) et Vander Stok et al. (2018) ont trouvé que le ClO_2 présente un effet plus agressif que le chlore (NaClO) vis-à-vis les matériaux de tubes. Toutefois, le chlore (NaClO), plus anciennement utilisé à cause de son faible coût, est généralement injecté en dose plus élevée par rapport au ClO_2. Selon l'OMS (Organisation Mondiale de Santé), le niveau optimal du chlore dans les réseaux de distribution de l'eau potable, appelé « chlore résiduel libre », doit être compris entre 2 et 5 ppm (OMS, 2013), alors qu'en Algérie une teneur jusqu'à 3 ppm est permise (source ADE : Algérienne Des Eaux).

Le chlore résiduel libre représente la quantité du chlore qui reste dans l'eau une fois que tous les organismes sensibles au chlore auront été éliminés, il est égale à la somme des concentrations en ClO^-, Cl_2 et HClO, exprimé en « ppm de Cl_2 » poids/volume (Paragraphe: Chimie du chlore) (Davis et Lambert, 2002). La teneur la plus forte se situera proche des points de désinfection (points de chloration ou re-chloration) (Davis et Lambert, 2002), dans certains cas (exemple : réparation d'une partie du réseau), elle pourra atteindre même 500 ppm (Mitroka et al., 2013). A cet effet, nous avons choisi d'étudier, à travers le présent travail, l'impact du chlore sur les caractéristiques des grades de PE (de la classe PE100) actuellement utilisés en Algérie dans les systèmes de distribution de l'eau potable. Pour ce faire, un mode de vieillissement accéléré a été établi en exposant les échantillons de PE de formes différentes aux fortes concentrations en chlore (NaClO) de 400 et de 4000 ppm à la température ambiante. Le pH du milieu d'exposition a été fixé à 6,5 afin d'augmenter la quantité de HClO, par rapport aux autres espèces chimiques (ClO^- et Cl_2) (Paragraphe: Chimie du chlore), qui présente un pouvoir plus élevé d'oxydant (Zegber et al., 2005; Kwon et Leckie, 2006).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Problématique:

Des ruptures prématurées des conduites d'eau potable ont été constatées sur site. L'analyse des échantillons prélevés sur les parties de réseaux rompues ont mis en évidence la dégradation des couches internes de PE au contact avec l'eau. Ceci a été attribué à la présence des désinfectants notamment le dioxyde de chlore (ClO_2) et le chlore (NaClO) qui contribuent à la diminution de façon significative la durée de vie des réseaux d'eau (Chung et al., 2008; Rozental-Evesque et al., 2009; Colin et al., 2011; Devilliers, 2011).

Chimie du chlore:

Le chlore est généralement utilisé sous forme d'hypochlorite de sodium NaClO ou eau de Javel, une solution basique concentrée de pH compris entre 11,5 et 12,5 dans laquelle les ions hypochlorite (ClO^-) se trouvent en équilibre avec l'acide hypochloreux (HClO) (selon l'équation I). Ce dernier est un acide faible, son pKa est d'environ 7,5 à la température de 25°C. Le chlore gazeux (Cl_2) est également présent, en équilibre avec l'acide HClO selon l'équation II (pKa < 2 à 25°C). Ces équilibres sont influencés par la température ainsi que par le pH du milieu (White, 2010). La figure 1 présente la variation des concentrations en ClO^-, Cl_2 et HClO en fonction du pH. A un pH voisin de celui des eaux à désinfectée (pH environ 7,5), l'acide HClO et les ions ClO^- sont en concentration équimolaire (50 % HClO et 50 % ClO^-, 0 % Cl_2) (Durliat, 1997), tandis qu'à pH inférieur à 7,5, le HClO devient majoritaire (à pH= 6,8 : 95,5 % HClO, 5,5 % Cl_2, 0 % ClO^-) (Zebger et al., 2003).

$$HClO + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + ClO^- \quad \textbf{(I)}$$

$$Cl_2 + 2\,H_2O \rightleftharpoons HClO + H_3O^+ + Cl^- \quad \textbf{(II)}$$

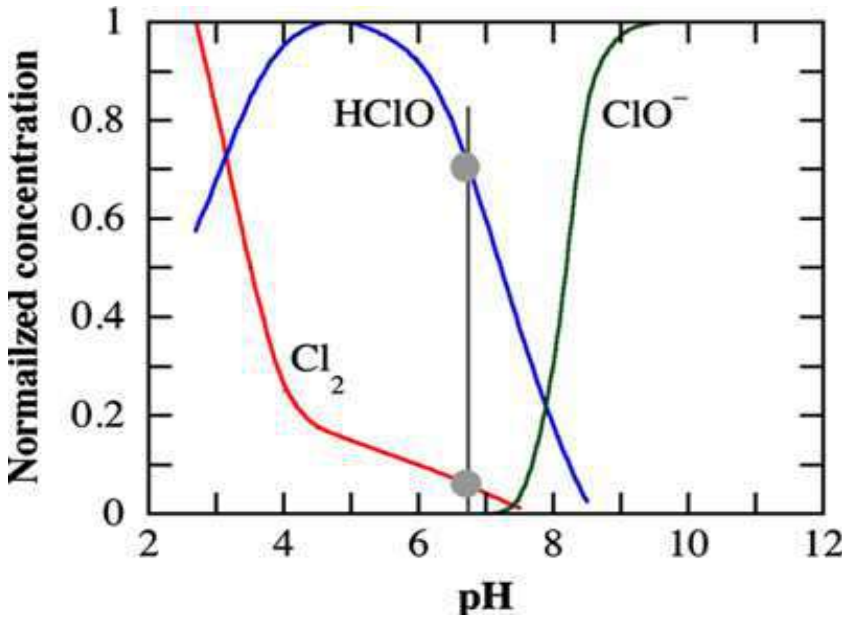


Fig 1. Variation de la concentration relative en Cl_2, ClO^- et HClO en fonction du pH dans une solution aqueuse de NaClO (Zebger et al, 2003).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Matériaux et méthodes:

Notre étude est menée sur deux grades différents de PE (de la classe PE100) actuellement utilisés en Algérie dans les réseaux d'eau potable. Ces grades sont fournis par la Sarl Eulyplast (Fabricant de tubes en PE destinés à la distribution du gaz et de l'eau potable) située à El-Eulma. L'un des deux est de couleur noire et l'autre de couleur blanche, dans ce qui suit nous les désignerons PE noir et PE blanc respectivement. Le tableau 1 récapitule quelques caractéristiques physiques de ces grades.

Désignation du PE	PE noir	PE blanc
Indice de fluidité 190°C, 5 kg (g/10 min)	0,23	0,20
Masse volumique (g/cm^3)	0,960	0,949
Temps d'induction à l'oxydation, 200°C (min)	98	95

Tableau 1. Caractéristiques des grades de PE soumis à l'étude.

Des échantillons sous forme de films minces de 0,10-0,14 mm d'épaisseur sont préparés par compression à chaud (200 C°, 6 bar) avec les granulés de PE noir et de PE blanc et autres sous forme d'éprouvettes (Fig. 2) sont prélevées sur des tubes en PE noir (de 32 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur) qui seront soumises par la suite à l'essai de traction. En se référons à des études similaires (Devilliers, 2011 ; Colin et al., 2009b), nous considérons que la dégradation sera maximale sur la surface et nulle au cœur de nos éprouvettes. Dans notre étude, les films représentent cette surface.

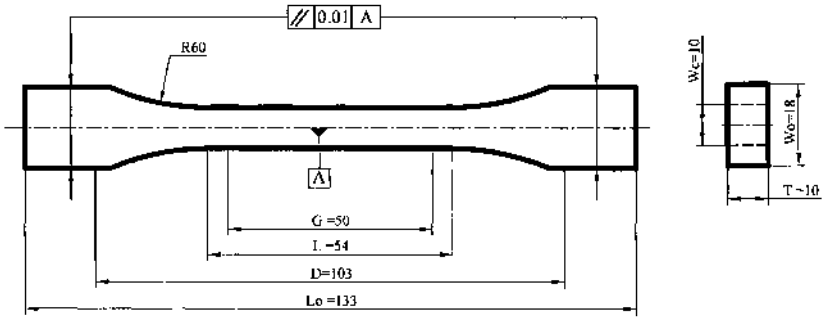


Fig 2. Profile des éprouvettes de l'essai de traction (ISO6259-1, 1997).

Les échantillons de PE sont immergés dans des solutions d'hypochlorite de sodium (NaClO) préparées à partir d'une solution commerciale concentrée (Eau de Javel) à 15°CHL, soit 47,6 g/L. Cette solution mère a été diluée jusqu'à atteindre une concentration en chlore de 400 et de 4000 ppm. Le pH est ajusté et maintenu constant égal à 6,5, grâce à l'ajout d'acide chlorhydrique (HCl) dilué (1M). Nous avons fait diminuer le pH des solutions (de 12 à 6,5) pour augmenter la concentration d'acide hypochloreux (HClO) dans les solutions par rapport aux ions hypochlorite (ClO^-) et le chlore gazeux (Cl_2). Sachant que ces espèces deviennent

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

instables pour des températures supérieures à 40°C (Andrew, 2009), nous avons choisi que le vieillissement soit effectué à la température ambiante. Les solutions sont changées régulièrement pour maintenir la concentration en chlore et le pH constants.

Les mêmes types d'échantillons sont également immergés dans de l'eau distillée non chlorée (0 ppm) afin de les utiliser comme référence. Les conditions de vieillissement, la durée d'exposition ainsi que la fréquence de prélèvement des échantillons, dans le but de les caractériser, sont présentées dans le tableau 2.

Forme de l'échantillon	Concentration en chlore (ppm)	Durée et fréquence de prélèvement
Film en PE blanc Film en PE noir	0 (référence)	8 semaines
	400	2/4/6/8 semaines
	4000	1/2/3/4/6 semaines
Eprouvette	0 (référence)	8 semaines
	400	8 semaines
	4000	6 semaines

Tableau 2. Conditions de vieillissement des échantillons de PE.

L'ensemble des films de PE sont soumis à l'essai d'oxydation iso-thermique, conformément à la norme EN 728 (1997), au moyen d'un calorimètre différentielle à balayage (DSC228 Mettler Toledo) dans le but de déterminer le temps d'induction à l'oxydation (TIO). En effet, les échantillons sont chauffés graduellement de 25 à 200 °C avec une vitesse de 20°C/min sous un flux d'oxygène de 50 mL/min de débit pendant une durée nécessaire pour l'oxydation de l'échantillon (juste après la monté du pic d'oxydation). La mesure du TIO permet de quantifier les antioxydants ou les stabilisants présents dans l'échantillon de PE.

Afin de mettre en évidence la dégradation du PE à l'échelle moléculaire, les films en PE blanc vieillis, et ceux de référence, sont analysés par infrarouge à transformée de Fourrier (IRTF) en mode de transmission à l'aide d'un spectromètre de type Jascoft/IR-4200. Le nombre de scan est de 32 et la résolution est égale à 4 cm^{-1} pour un domaine d'étude de 500 à 4000 cm^{-1}. Cette analyse nous permet d'identifier les liaisons et les groupements fonctionnels des produits de dégradation. Sauf les films de PE blanc sont analysés à cause de l'opacité de ceux de PE noir.

Pour une caractérisation à l'échelle macromoléculaire, la mesure de l'indice de fluidité (IF) a été effectuée à la température de 190°C utilisant un poids de 5 kg, comme prescrit par la norme ISO 1133 (2005), à l'aide d'un appareil de type Gotech. L'IF donne une estimation sur la masse moléculaire moyenne du PE ainsi que sa viscosité.

Alors que pour une caractérisation à l'échelle macroscopique, l'essai de traction uni-axiale a été réalisé à la température de 23°C et à la vitesse de 100 mm/min (selon ISO6259-3,

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

1997) sur une machine de traction de type Gotech munie d'un capteur de force de 10 kN. A partir des courbes contrainte/déformation ainsi enregistrées, nous déterminons les propriétés en traction telles que la contrainte au seuil d'écoulement, la contrainte maximale à la rupture et l'allongement à la rupture. Par ceci, nous cherchons à évaluer les conséquences de l'exposition du PE aux différentes concentrations en chlore sur ses propriétés mécaniques.

Résultats et discussion:

Les thermo-grammes de TIO enregistrés, après une semaine d'exposition, pour le PE noir et le PE blanc sont présentés dans les figures 3 et 4, respectivement. Par rapport à la référence (0 ppm), nous remarquons la disparition de la ligne de base pour les concentrations de 400 et de 4000 ppm ce qui signifie l'absence de la période d'induction. En effet, les valeurs de TIO obtenues sont quasi nulles. Ces résultats sont expliqués par l'épuisement total de la quantité des antioxydants, initialement présents dans les échantillons de PE, due à la présence de HClO qui a certainement inhibé leur action. Ces résultats sont donc en accord avec ceux obtenus par Dear et Mason (2001) et par Hassinen et al. (2004).

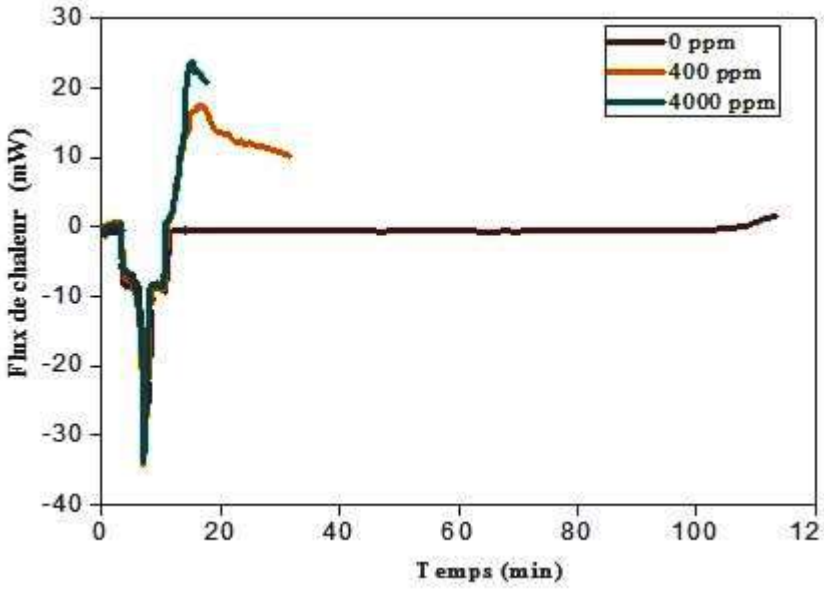


Fig 3. Thermogrammes de TIO pour le PE noir exposé aux solutions de concentration en chlore de 0, 400 et 4000 ppm.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

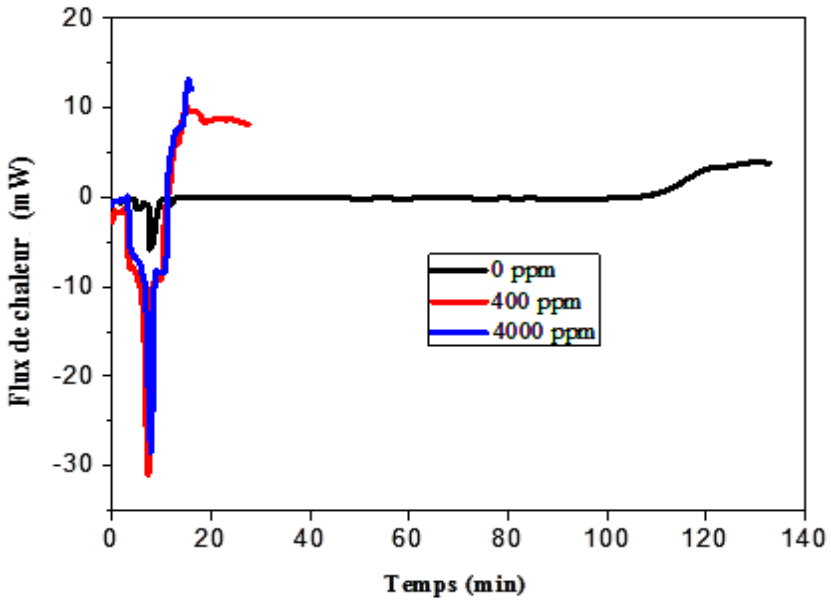


Fig 4. Thermogrammes de TIO pour le PE blanc exposé aux solutions de concentration en chlore de 0, 400 et 4000 ppm.

La comparaison des spectres d'IRTF obtenus pour les échantillons de PE vieilli avec celui de la référence, sur un domaine allant de 500 à 4000 cm^{-1}, révèle que la modification majeure réside dans l'apparition d'un pic à environ 1740 cm^{-1}, dont la hauteur augmente avec le temps d'exposition. Cette constatation est valable pour les deux concentrations en chlore 400 et 4000 ppm, comme le montre les figures 5 et 6. Cette longueur d'onde est caractéristique du groupement carbonyle (C=O). La présence de ce dernier ne peut être attribuée qu'aux produits générés du processus d'oxydation en chaîne du PE (Khelidj, 2006), ce qui signifie que les solutions de chlore génèrent des espèces qui sont à l'origine de ce processus d'oxydation. Ces espèces sont fort probablement de type radicalaire provocateur de l'oxydation du PE, comme rapporté par Devilliers (2011) et Colin et al. (2009a).

En se réfèrent aux résultats de l'analyse d'IRTF, nous avons décidés d'effectuer des mesures de l'indice de fluidité (IF) des échantillons de PE vieillis pour les plus longues durées d'exposition au chlore (8 semaines pour 400 ppm et 6 semaines pour 4000 ppm). Les valeurs de l'IF obtenues sont présentées dans le tableau 3. Nous remarquons une augmentation de l'IF en fonction de la concentration en chlore. Elle est d'environ de 40 % pour la concentration en chlore de 400 ppm et d'environ 75 % pour celle de 4000 ppm par rapport à la référence (0 ppm). Ces résultats sont dus à la diminution de la longueur des chaînes moléculaires du PE, conséquence des coupures qui ont lieu au cours du processus d'oxydation du PE, mis en évidence par l'analyse d'IRTF.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

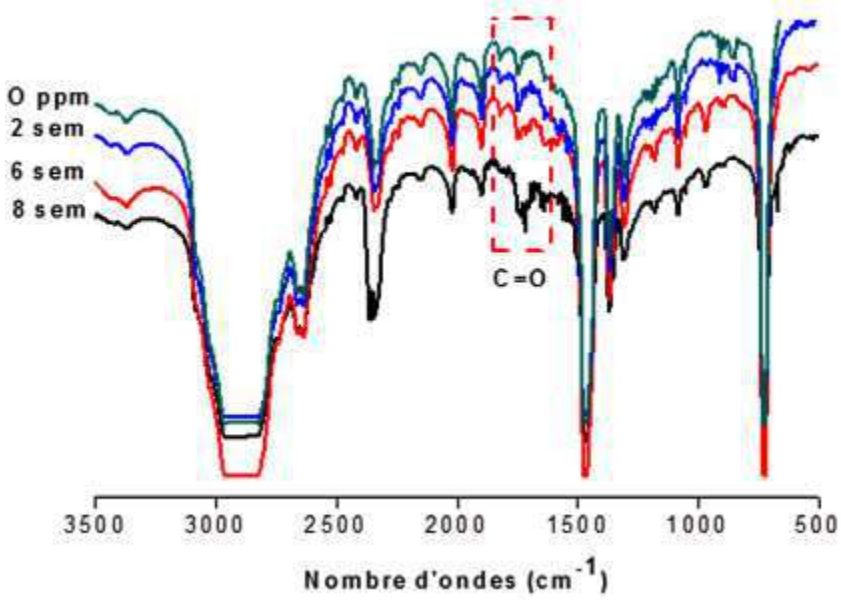


Fig 5. Spectres IRTF pour les concentrations en chlore de 0 et 400 ppm.

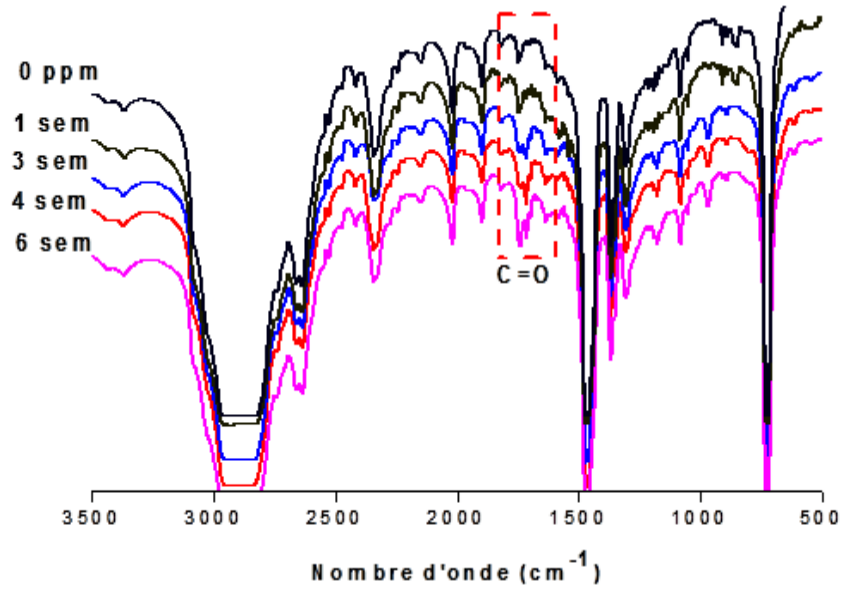


Fig 6. Spectres IRTF pour les concentrations en chlore de 0 et 4000 ppm.

Concentration en chlore (ppm)	IF (g/10min)	
	PE noir	PE blanc
0 (Référence)	0,23	0,20
400	0,30	0,28
4000	0,40	0,35

Tableau 3. Valeurs de l'indice de fluidité (IF) du PE noir et PE blanc pour les différentes concentrations en chlore (0, 400 et 4000 ppm).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

L'augmentation de l'IF due au vieillissement du PE nous permet d'estimer une diminution de sa masse moléculaire moyenne, ce qui conduit théoriquement au changement du comportement mécanique du PE notamment de ces propriétés en traction à savoir la contrainte au seuil d'écoulement, la contrainte maximale à la rupture et l'allongement à la rupture. D'après nos résultats expérimentaux, nous constatons que les valeurs de la contrainte au seuil d'écoulement obtenues pour les échantillons vieillis (exposés au chlore pendant 6 semaines) sont similaires à celles obtenues pour ceux de référence quelle que soit la concentration en chlore (400 ou 4000 ppm) (Fig. 7). En effet, toutes les valeurs sont comparables. Cependant, la contrainte maximale à la rupture est plus influencée par la concentration en chlore (Fig.8) dont une diminution significative est marquée par rapport à la référence notamment pour une forte concentration en chlore (4000 ppm), ce qui bien illustré par la figure 9 dans laquelle sont superposées les courbes contrainte-déformation enregistrées pour les concentrations de 0 et 4000 ppm. La même constation peut être faite pour l'allongement à la rupture (Fig.10), toutefois la baisse est constatée uniquement pour la concentration en chlore de 4000 ppm. En effet, aucun changement significatif à noter pour la concentration de 400 ppm. La diminution de la contrainte maximale à la rupture et l'allongement à la rupture témoigne que le PE, au contact avec HClO, a subi une oxydation par coupure de chaînes mise en évidence par les résultats de l'IRTF (l'apparition du groupement carbonyle C=O).

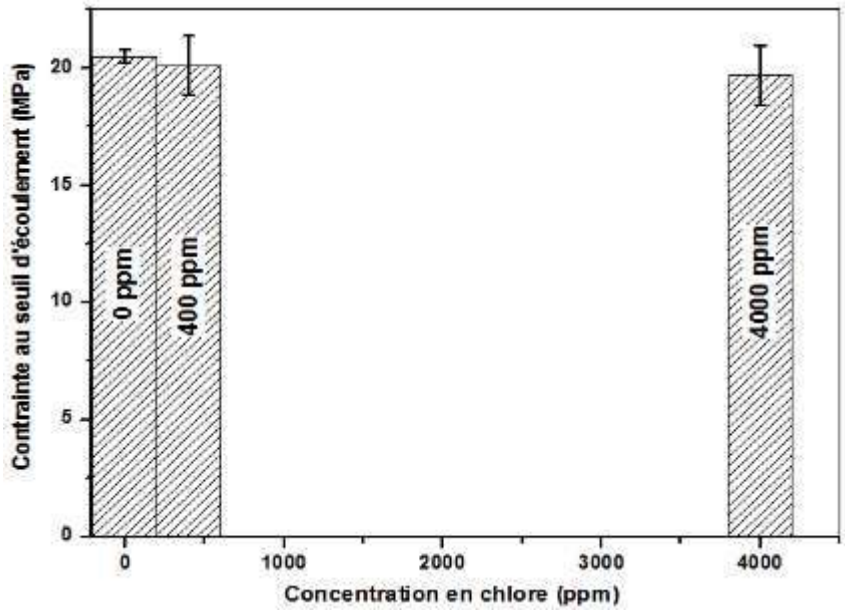


Fig 7. Evolution de la contrainte maximale à la rupture en fonction de la concentration en chlore.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

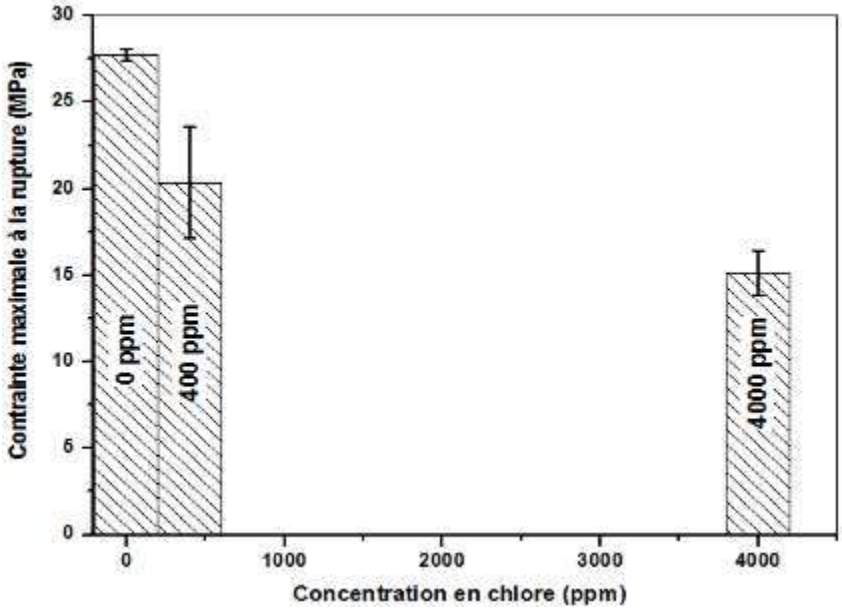


Fig 8. Evolution de la contrainte maximale à la rupture en fonction de la concentration en chlore.

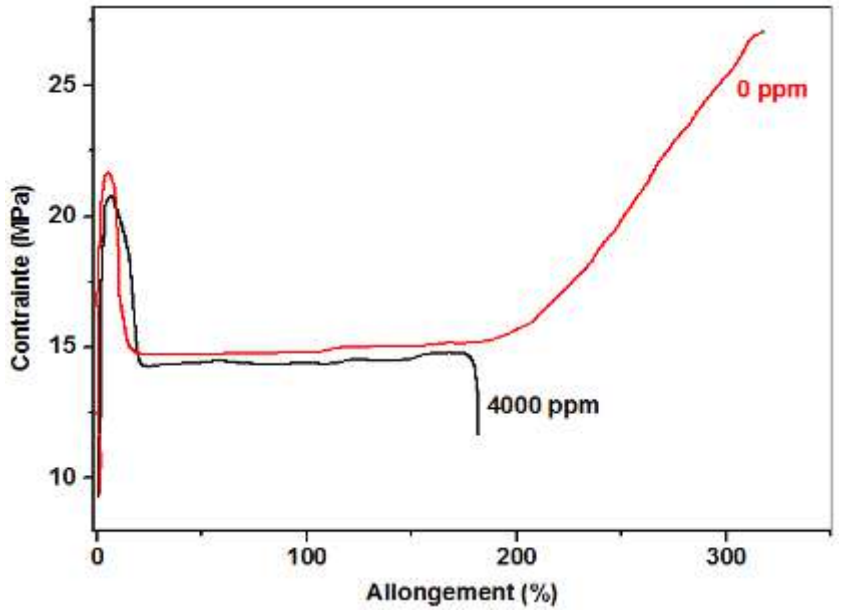


Fig 9. Comparaison des courbes contrainte-déformation pour les concentrations en chlore de 0 et 4000 ppm.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

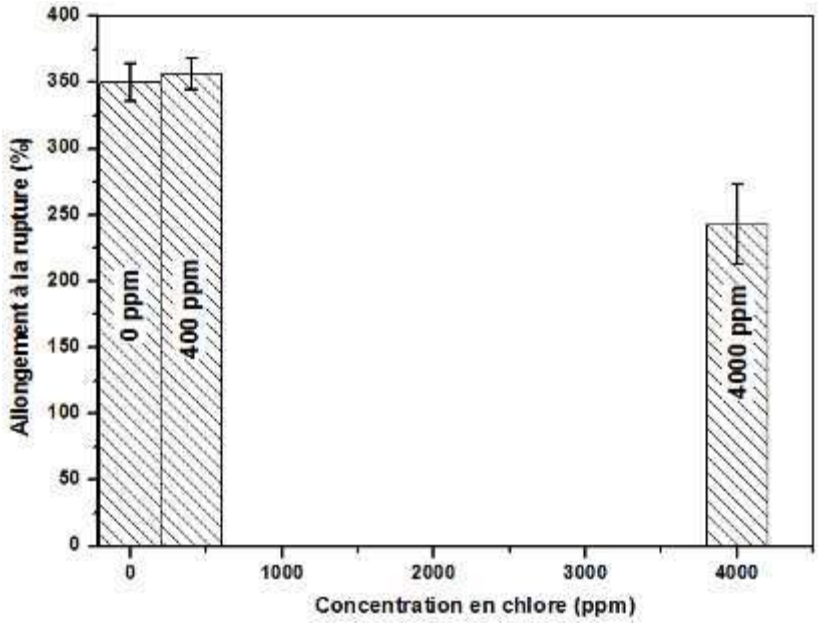


Fig 10. Evolution de l'allongement à la rupture en fonction de la concentration en chlore.

Conclusion:

L'objectif de ce travail était d'étudier l'impact du chlore, comme désinfectant, sur les caractéristiques de deux grades de polyéthylène (PE) de tubes utilisés dans les réseaux de distribution de l'eau potable. Ces grandes sont exposés aux solutions de NaClO de concentrations en chlore de 0, 400 et 4000 ppm à pH de 6,5 à la température ambiante.

Les résultats de l'essai d'oxydation iso-thermique ont révélé une perte de la totalité des antioxydants, initialement présents dans les matériaux de tubes, dès la première semaine d'exposition. Cette perte est liée à la présence de HClO dans les solutions chlorées. En se basent sur les résultats de l'analyse IRTF, le PE, au contact avec HClO, a subit une oxydation par des espèces réactives de type radicalaire et cela après l'épuisement totale des antioxydants. Ceci a conduit à la diminution de la masse moléculaire moyenne mise en évidence par la mesure de l'indice de fluidité des échantillons de PE vieillis. Ce changement à l'échelle macromoléculaire a altéré le comportement plastique du PE, notamment pour une concentration en chlore de 4000 ppm pour une durée d'exposition de 6 semaines, ce qui le fragilise mécaniquement.

Références:

Allen N.S., Moor L.M., Marshall P., Vasiliou C., Kotecha J., Valange B. (1990), *Diffusion and Extractability Characteristics of antioxidants in Blue Polyethylene Water Pipe: A DSC and Radiolabelling Study*, Polymer Degradation and Stability 27(2) :145-157.

Andrew J. W., Dietrich A. M. (2009), *Critical considerations for the accelerated ageing of high-density polyethylene potable water materials*, Polymer Degradation and Stability 94 : 1163-1175.

Bartz K.W. (1982), *Stabilization of Polyolefins*, Polymer Preprints 25(1): 74-75.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Billingham N.C. (2000), *The Physical Behavior of Polymer Additives*, Chapter 20, in Plastics Additives Handbook, 5th edition, Zweifel H., Hanser Publishers, New York, ISBN 13 : 9781569902950.

Colin, X., Verdu, J., Rabaud, B. (2011), *Stabilizer thichness profiles in polyéthylène pipes transporting drinking water disinfected by bleach*, Polymer Engineering and Science **51(8)**:1541-1549.

Colin X., Auouin L., Verdu ., Rozental-Evesque M., Rabaut B., Martin F., Bourgine F. (2009 a), *Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. I. Chemical aspects*, Polymer Engineering and Science **49(7) :** 1429-1437.

Colin X., Auouin L., Verdu ., Rozental-Evesque M., Rabaut B., Martin F., Bourgine F. (2009b), *Aging of polyethylene pipes transporting drinking water disinfected by chlorine dioxide. Part II – Lifetime Prediction*, Polymer Engineering and Science 39(8): 1642-1652.

Chung, Oliphant K., Vibien P., Zhang J. (2007), *An examination of the relative impact of common disinfectants (Chlorine, Chloramines, and Chlorine dioxide) on plastic piping system components*, Proceedings of the 65th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers, 2894-2898.

Chung S., Li T., Oliphant K., Vibien P. (2008), *Characterizing long-term performance of plastic piping materials in potable water applications*, Proceedings of Plastics Pipes XIV Conference, Septembre 22 -24, Budapest, Hungary.

Davis J., Lambert R. (2002), Engineering in emergencies, chapter 13, 2nd edition, ITDG, London.

Dear J.P., Mason N.S. (2001), *Effects of chlorine depletion of antioxidants in polyethylene*, Polymer and Polymer Composites, 9(1) : 1-14.

Devilliers C. (2011), *Dégradation chimique du PE et influence sur le comportement, l'endommagement et la rupture en fluage: Application à la durabilité des canalisations sous pression*, Thèse, Ecole Nationale Supérieure des Mines, Paris.

Durliat, G. (1997), *L'eau de Javel : Sa chimie et son action biochimique*, Bultin de l'Union des Physiciens, 91(792): 451-471.

EN 728 (1997) Système de canalisations et de gaines en plastiques-Tubes et raccords en polyoléfine-détermination du temps d'induction à l'oxydation.

Gedde U.W., Viebke J., Leijström H., Ifwarson M. (1997), *Long-Term Properties of Hot-Water Polyolefin Pipes – A Review*, Polymer Engineering and Science 34(24): 1773-1787.

Grann-Mayer E. (2005), *Handbook of Polyethylene Pipes in Applied Engineering*, Total Petrochemicals, Bruxelles.

Hassinen J., Lundbäck M., Ifwarson M., Gedde UW. (2004), *Deterioration of polyethylene pipes exposed to chlorinated water*, Polymer Degradation and Stability 84 (2): 261-267.

Haywood C.K. (1957), *Oxidation and Ageing*, Chapter 6, in Polythene, ed. Renfrew A. and Morgan P., Interscience Publications, New York.

ISO 1133 (2005), Plastiques-Détermination de l'indice de fluidité à chaud des thermoplastiques, en masse (MFR) et en volume (MVR).

ISO 6259-1 (1997), Thermoplastics pipes-Determination of tensile properties- part-1 : General test method.

ISO 6259-3 (1997), Thermoplastics pipes-Determination of tensile properties- part-3 : Polyolefin pipes.

ISO 9080 (2003), Plastic piping and ducting systes- determination of the long-term hydrostatic strength of thermoplastics materials in pipe form by extrapolation.

ISO 1216 (1995), Termoplastics materials for pipe and fittings for pressure applications-Classification and designation-overall service (design) coefficients.

Kambe H. (1978), *The Effect of Degradation on Mechanical Properties of Polymers*, Chapter 9 in Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers, ed. Jellinek H.H.G., Elsevier Scientific Publishing, New York.

Khelidj N., Colin X., Audouin L., Verdu J., Monchy-Leroy C., Prunier V.(2006), *Oxidation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II. Low temperature thermal oxidation,* Polymer Degradation and Stability, 91: 1598-1605.

Kwon T.N., Leckie J.O. (2006), *Hypochlorite degradation of crosslinked polyamide membranes, I. Changes in chemical/morphological properties*, Journal Membrane Science 283: 2-6.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Lundbäck M., Hassinen J., Andersson U., Fujiwara T., Gedde U.W. (2006), Polybuten-1 pipes exposed to pressurized chlorinated water, Polymer Degradation and Stability 91:842-847.

Mitroka S.M., Smiley T.D., Tanko J.M., Dietrich A.M. (2013), *Reaction mechanism for oxidation and degradation of high density polyethylene in chlorinated water*, Polymer Degradation and Stability 98 : 1369-1377.

OMS (2013), *Document technique N°11, Eau, hygiène et assainissement en situation d'urgence,* Developing knowledge and capacity in water and sanitation (WEDC).

Rozental-Evesque M., Geoffray D., Jacq P., Rabaud B. (2009), *The polyethylene life cycle*, Proceeding of the ASTEE Conference, June 12, Nice, France.

Terselius B., Gedde U.W., Jansson J.-F. (1982), *Structure and morphology of thermally oxidized high density polyethylene pipes*, Polymer Engineering and Science 22(7) : 422-431.

Vander Stok E.J.W., Jacocson K., Jansma S.O., Lukes D. (2018), *Literature review : effect of ClO2 on ageing of polymer materials and related test methods*, Proceeding of the 19th Plastic Pipes Confrence PPXIX, September 24-26, Las Vegas, Nevada.

Viebke J., Gedde U. W. (1997), *Antioxidant diffusion in polyethylene hot-water pipes*, Polymer Engineering and Science, 37(5): 896 -911.

White G.C. (2010), *White's Handbook of Chlorination and Alternative Disinfectants*, 5th edition, Black and Veatch Corporation, New York.,ISBN: 978-1-118-21055-0.

Yu W., Azhdar B, Andersson D, Reitberger T., Hassinen J., Hjertberg T., Gedde, U.W. (2011), *Deterioration of polyethylene pipes exposed to water containing chlorine dioxide*, Polymer Degradation and Stability 96 :790-797.

Zebger I, Goikoetxea AB, Jensen S, Ogilby PR. (2003), *Degradation of vinyl polymer films upon exposure to chlorinated water : the pronounced effect of a sample's thermal history*, Polymer Degradation and Stability 80(2): 293-304.

Zegber I., Elorza A.L., Salado J., Alala A.G., Goncales E.S., Ogilby P.R. (2005), *Degradation of Poly(1,4-phenylene sulfide) on exposure to chlorinated water*, Polymer Degradation and Stability 90: 67-77.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

ÉTUDE DE L'EFFET DES DECHETS DE CENDRE BIOMASSE DANS LES CIMENTS PHOSPHOMAGNESIENS

Amel Sadji
Laboratoire de Technologie des Matériaux Avancés, Ecole Nationale Polytechnique de Constantine, BP75, A, Nouvelle Ville Ali Mendjli, 25000 Constantine, Algeria.amel.sadji06@gmail.com

Mohamed Redda Boudchicha
Laboratoire de Technologie des Matériaux Avancés, Ecole Nationale Polytechnique de Constantine, BP75, A, Nouvelle Ville Ali Mendjli, 25000 Constantine.boudred72@gmail.com

Meriem Bouzegzi
Département génie des Matériaux, Ecole Nationale Polytechnique de Constantine, BP75, A, Nouvelle Ville Ali Mendjli, 25000 Constantine.bouzegzi.meriem@gmail.com

Hayet Chogueur
Département génie des Matériaux, Ecole Nationale Polytechnique de Constantine, BP75, A, Nouvelle Ville Ali Mendjli, 25000 Constantine.chogueur.hayet48@gmail.com

Aicha Ziouche
Research Center in Industrial Technologies CRTI ,P.O.Box 64, Cheraga 16014 , Algiers, Algeria ; aicha_ziouche@yahoo.fr

Résumé :

Les ciments phosphomagnésiens font partis de la famille des ciments activés par réaction acido-basique. Récemment, les recherches se penchent vers l'utilisation de ces ciments dans le stockage/solidification des déchets radioactifs compte tenu de leur pouvoir d'encapsulation des produits de réaction insolubles.Ce travail a pour objectif l'élaboration d'un ciment phosphomagnésien MKPC ainsi que l'étude de l'influence du remplacement du MgO par des cendres biomassique notamment sur la résistance en compression. La formulation de la pâte cimentaire en question se base sur la réaction de l'oxyde de magnésium, issu de la calcination d'une dolomite naturelle provenant de Batna, avec le phosphate dipotassique K_2HPO_4 contrairement à ce qui est répandu dans la littérature scientifique où le dihydrogénophosphate de potassium KH_2PO_4 est souvent utilisé. Différentes teneurs en cendres biomassique ont été utilisées. Les techniques de caractérisation auxquelles nous avons eu recours sont : la diffraction des rayons X DRX, l'analyse thermogravimétrique ATG, DSC, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR, test de compression ainsi qu'une mesure de la densité apparente. Les résultats obtenus sont en corrélation et révèlent la présence de la structure k-struvite $MgKPO_4.6H_2O$ dans tous les échantillons préparés.

Mots clés : Ciment phosphomagnésien, cendres biomassiques, Dolomite , Strutive.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Introduction :

Au cours de ces dernières années, l'augmentation des déchets solides a causées un grand problème environnemental, de nombreuses recherches ont ouvert une nouvelle voie pour soulever ce problème par leur réutilisation dans la fabrication de nouveaux produits destinés à différents domaines d'applications. Les déchets de cendres volantes(Li and Chen 2013)(Zheng et al. 2016), les déchets biomassique (Wagh 2016a), l'amiante(Viani and Gualtieri 2014), les déchets de verre (Deng et al. 2021) et la poussière de four des ciments (Baghriche, Achour, and Baghriche 2020)sont parmi les déchets qui détruisent la qualité de l'air, Ils peuvent cependant être utiliser comme matière primaires ou filler dans le processus de la fabrication d'un nouveau type de ciments appelé ciment au phosphate de magnésium ou a prise rapide.

Les ciments phosphomagnésiens sont à mi-chemin entre les ciments et les céramiques et font partie de la famille des ciments chimiquement liés, aussi appelés ciments acide-base. Ce type de ciment fait prise après une réaction de l'oxyde de magnésium (MgO) avec des phosphates solubles tel que le phosphate dipotassique (K_2HPO_4) et le dihydrogénophosphate de potassium (KH_2PO_4) dans l'eau qui se solidifient à des températures ambiantes par la formations de phases hydratées dans le matériau (Wagh 2016b). Les ciments phosphomagnésiens possèdent d'excellentes propriétés, telles que leur prise rapide, l'évolution de leurs propriétés mécaniques au jeune âge, leur résistance à l'abrasion(Deng et al. 2021). Grâce à ses qualités, ce type de ciment a été utilisé en tant que matériau de réparation, notamment dans le domaine routier où le rapide développement des résistances en compression, la bonne adhérence avec le béton et la stabilité dimensionnelle sont des qualités indéniables pour une remise en service rapide et pour la durabilité de l'ouvrage.(Haque and Chen 2019) Ces dernières années, les recherches sur les ciments phosphomagnésiens se sont développées compte tenu de leurs applications potentielles dans des domaines variés comme la production de composites fibrés pour renforcer les structures en béton, le renforcement des puits de forages et le traitement des déchets toxiques. Récemment, un ciment MKPC à base de phosphate de potassium et d'oxyde de magnésium pour la stabilisation /solidification des déchets radioactifs, a été développé. La phase liante de ce ciment est la k-struvite ($MgKPO_4.6H_2O$). Le mécanisme de prise des ciments phosphomagnésiens n'est pas parfaitement connu. Plusieurs théories ont été proposées quant aux mécanismes qui régissent la formation de la k-struvite ($MgKPO_4.6H_2O$). Il existe dans la littérature un certain nombre de désaccords concernant les paramètres susceptibles d'influer sur le temps de prise et la résistance en compression.

Dans ce travail, une roche brute (dolomite) extraire de la région de Batna, Algérie riche en minéraux naturelle a été utilisé comme matière première et source pas cher pour substituer l'oxyde de magnésium. L'objectif du présent travail est d'élaborer un ciment MKPC à base de phosphate di potassique et d'oxyde de magnésium. Nous avons aussi étudié l'influence de la

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

substitution de l'oxyde de magnésium par des cendres volantes sur les propriétés mécaniques, notamment la résistance en compression.

Matériaux et méthodes :

Les matières premières utiliser dans cette expérience étaient la dolomite qui est dériver d'une région locale (Batna, Algérie) en remplaçant la magnésie (MgO), le phosphate dipotassique (K_2HPO_4, Merck) et les déchets de la cendre biomassique utilisé en tant que filler qui on était collecter dans la région de (Skikda, Algérie) et broyer jusqu'à obtention d'une poudre fine d'une granulométrie relativement faible. Le milieu réactionnel étant l'eau de robinet.

1. Calcination de la dolomite :

La magnésie (MgO) qui définit le composé basique du ciment phosphomagnésien, est obtenue par la calcination de la dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) à une température de 700°C pendant 3h. La dolomite subit une décomposition thermique donnant deux oxydes suivant la réaction suivante :

$$CaMg(CO_3)_2 \longrightarrow MgO + CaCO_3 + 2CO_2 \quad (1)$$

La réaction se poursuit par la décomposition de la calcite :

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \quad (2)$$

La matière est récupérée puis broyée finement avec un mortier. Elle est ensuite conservée, prête pour utilisation. Afin d'identifier et déterminer les différentes phases cristallines présente dans la dolomite calciner, la méthode de la diffraction des rayons X (DRX) a été réaliser et présenter dans la figure (1).

2. Préparation des pastilles :

Dans cette étude, l'utilisation d'un retardateur de prise a été obstiné, le temps de prise n'avait pas besoin d'être élargit. Des pastilles de ciments de 2g ont été préparés selon différents pourcentage en masse de cendre de bois : 0%, 10%, 20%, 25% et 30%, avec la réalisation de cinq échantillons pour chaque pourcentage. La quantité de K_2HPO_4 et d'eau utilisées sont invariantes. Le tableau (1) montre les différentes masses des composés selon chaque pourcentage.

Echantillon	E 0	E 10	E 20	E 25	E 30
Pourcentage (%)	0	10	20	25	30
Dolomite (g)	1,15	1,2	0,9	0,75	0,6
Cendres biomassique (g)	0	0,3	0,6		0,9
K_2HPO_4	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
Eau	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75

Table 1. Les masses des composés utilisés pour chaque pourcentage de cendres volantes.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

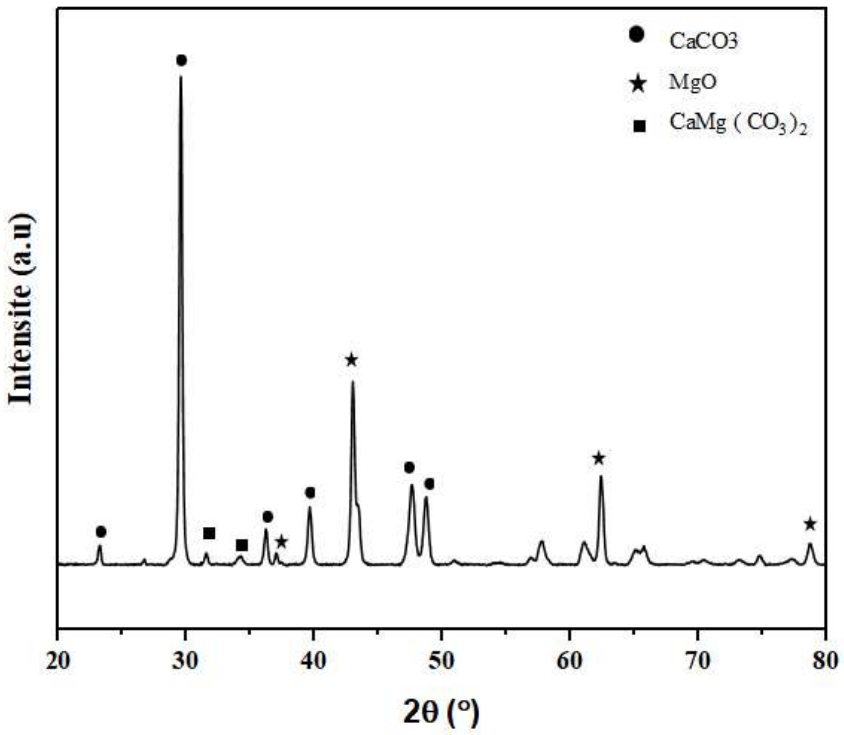


Fig1. Le schéma de la diffraction des rayons X la dolomite calcine à 700°C pendant 3h.

3.Densité et porosité apparente :

La densité et la porosité apparente ont été mesurées par la technique du principe de la poussée d'Archimède. Cette étape consiste à peser les pastilles après leurs séchage (m_1), ensuite l'immersion dans l'eau jusqu'au saturation, on note (m_2) la masse humide et (m_3) la masse immergée. Une fois les masses déterminées, la densité et la porosité apparente a été calculée par les formules suivantes (3.a, 3.b), respectivement :

$$d_A\ (g/cm^3) = m_1 / m_2\text{-}m_3 \qquad (3.a)$$

$$P_A(\%) = 100 \times (m_2\text{-}m_1)/(m_2\text{-}m_3) \qquad (3.b)$$

4. Techniques de caractérisations :

Pour déterminer les températures caractéristiques et les transformations des phases des pastilles élaborées, L'analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été réaliser. L'analyse thermogravimétrique (METTLER TOLEDO, TGA 2) permet la caractérisation de matériaux par la mesure directe de leur variation de masse en fonction du temps ou de la température. Pour déterminer les phases cristallines des poudres, l'analyse par la diffraction des rayons X (DRX) (Philips, X'Pert) en utilisant les radiations Cu Kα a été effectuée. Les analyses infrarouges à transformation de Fourier (FTIR) ont été effectuées pour étudier les groupes fonctionnels à l'aide d'un spectromètre IRTF (IRAffinity-1S). Pour calculer la résistance mécanique des pastilles, la contrainte de compression a été appliquée sur des

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

cylindres chargé sur une machine universelle (Lloyd-Ametek, EZ2) à une vitesse de chargement de 0,5 $mm.min^{-1}$.

Résultats et discussions :

1. Caractérisations de la dolomite :

Figure 1 représente le diffractograme de la diffraction des rayons X (DRX) de la poudre de dolomite calciné à 700°C. Les phases primaires étaient la calcite ($CaCO_3$) qui est la phase dominante (71%) et l'oxyde de magnésium MgO avec 26%. La présence de dolomite résiduelle est aussi marquée (3%), en revanche aucune trace de chaux CaO n'est enregistrée. Les résultats obtenus indiquent que la présence de l'oxyde de magnésium favorise l'utilisation de la dolomite calciner dans les ciments phosphomagnésiens en remplacent le MgO bruler a haut température.

2. La densité et la porosité apparente :

La figure 2 illustre les valeurs de la porosité et de la densité apparentes en fonction de l'ajout des différentes teneurs en cendre volante dans les pastilles. On observe une diminution dans la valeur de la densité de 1,60 à 1,53 g/cm^3 ce qui en corrélation avec les valeurs de la porosité. On peut expliquer cette variation comme suit :

La réaction débute par la dissolution du phosphate sur la surface des particules de magnésie et ainsi réagi avec cette dernière, les produits résultants prennent l'espace qu'occupé les particules de magnésie. Au fur et à mesure que réaction continue, les éléments produits se connectent et forment la matrice constitutive du ciment. A la fin de la réaction, le vide non occupé par les produits de la réaction représente les pores, ces pores résultent de l'eau qui n'est pas entrée en réaction, la différence de taille de grains des composés produits ainsi que des produits réactants peut aussi être la raison de l'apparition des pores. Les valeurs de porosité observées diffèrent avec les pourcentages de cendre biomassique introduite dans le ciment. En effet, les cendres biomassique sont des fillers inertes : ils ne réagissent pas. De ce fait la formation du ciment peut se faire en leur absence, ainsi à la fin de la réaction les cendres n'ayant pas réagi occupent l'espace inoccupé. Plus la quantité de cendres est élevée, plus les vides sont remplis et la porosité diminue. La porosité est inversement proportionnelle au pourcentage de cendres volantes ajoutées.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

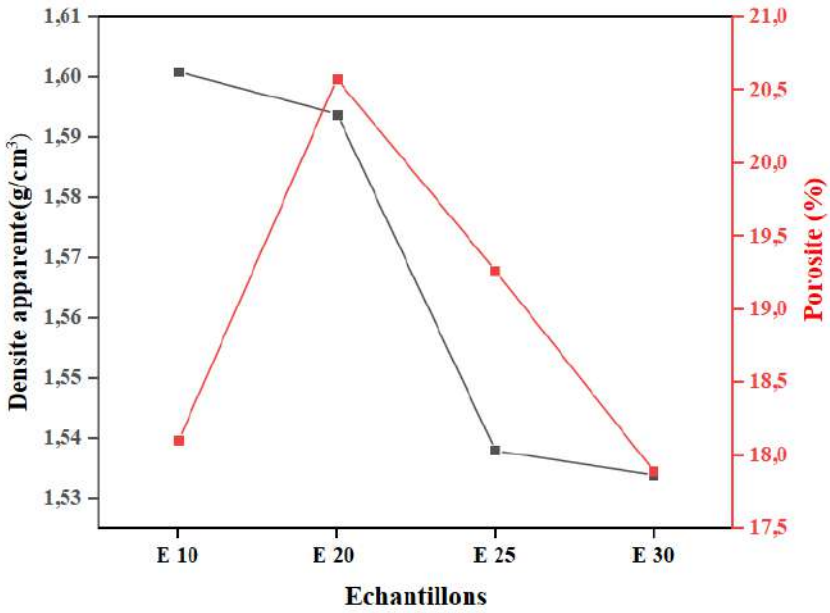


Fig2. Densité et Porosité apparente des pastilles préparées avec différentes teneurs en cendres biomassiques.

3. L'analyse structurale :

La figure 3 montre les diagrammes de la diffraction des rayons X des produits d'hydrations des pastilles préparées, la DRX montre que la k-struvite $MgKPO_4.6H_2O$ la phase primaire (magnésium potassium phosphate hydrate) est présente dans tous les échantillons, ceci était prévisible car la k-struvite est un des produits de la réaction entre la magnésie MgO et le phosphate dipotassique K_2HPO_4(Zeghdaoui 2008). La formation de la k-struvite augmente à mesure que la teneur en cendres volantes augmente. La silice SiO_2 est observée dans tous les échantillons à l'exception de E0, ceci est dû au fait que la silice provient des cendres biomassiques. Les pastilles marquent la présence de la calcite $CaCO_3$ qui n'ayant pas décomposé lors de la calcination de la dolomite. Ces résultats sont confirmés par la présence des groupements d'absorption dans l'intervalle 500 à 1500 cm^{-1} lors de l'analyse par infrarouge des échantillons ciments à différents pourcentages de cendres biomassique ajoutées, figure 4. On note la présence de magnésie ainsi que de la k-struvite à 548 cm^{-1} et 1001 cm^{-1} respectivement dans la totalité des échantillons, le pourcentage des deux phases augmente en fonction des pourcentages de cendres volantes. Le SiO_2 fait son apparition à partir d'un pourcentage de 10% avec une très faible quantité et évolue avec la quantité de cendres introduites étant donné qu'ils représentent la source principale de ce dernier. A 868 cm^{-1} la phase observée représente le $MgCaCO_3$, on peut aussi observer la formation d'un autre pique d'une longueur d'onde supérieure pour un échantillon de 30%. Le pique restant doit probablement référer à la présence de calcite qui a été identifiée au préalable par la méthode de DRX.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

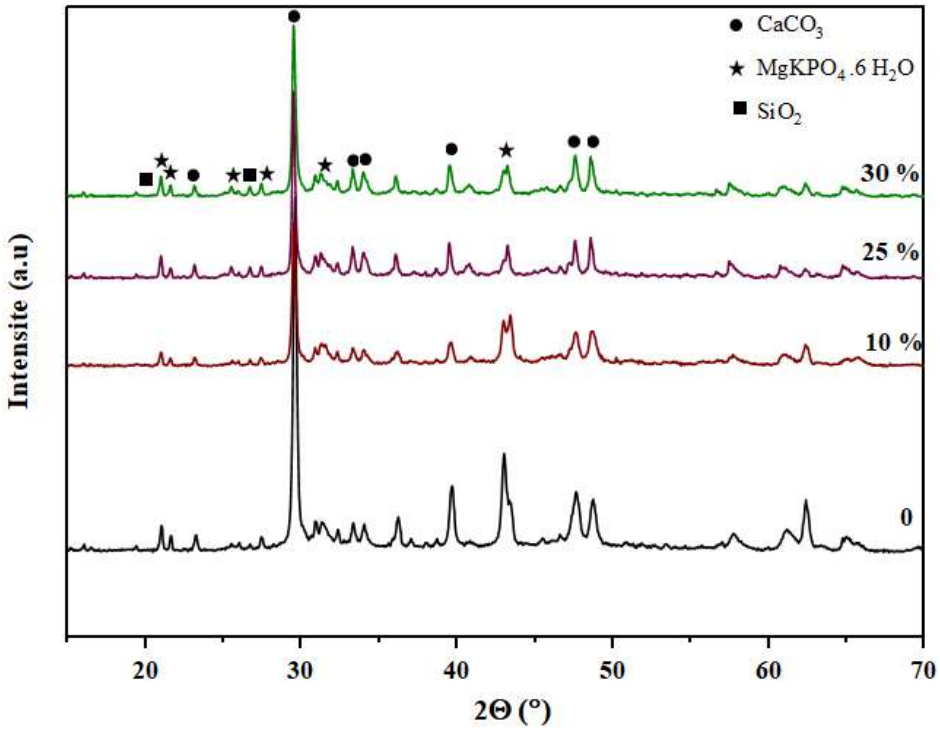


Fig3. Schéma DRX des pastilles MKPC en fonction de l'ajout des différentes teneurs en cendres du bois.

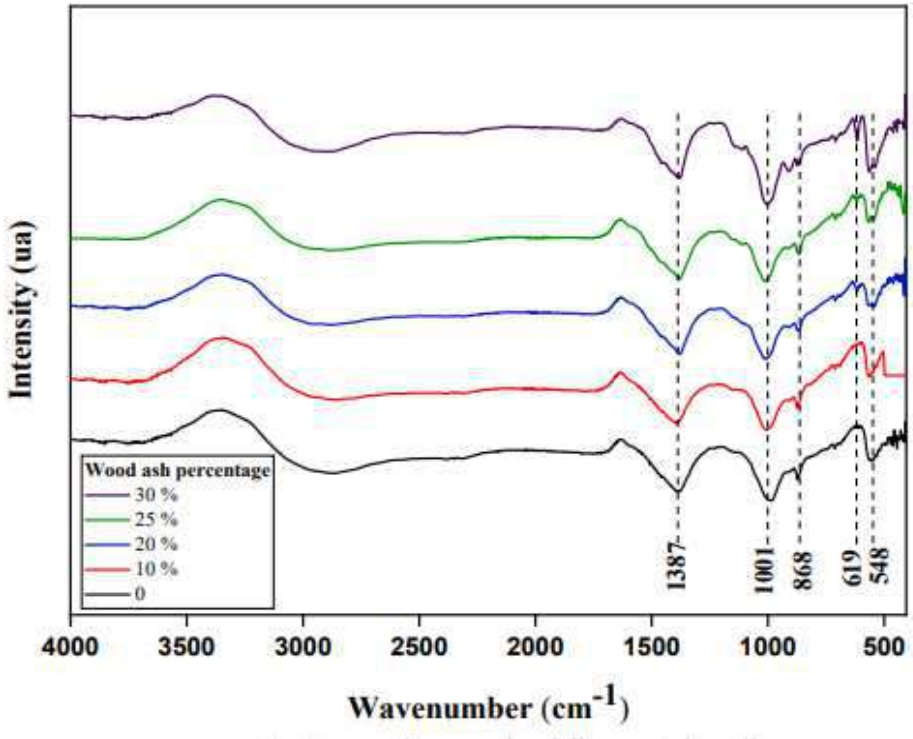


Fig4. Spectre du FTIR des différents échantillons**.**

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

4. L'analyse thermique par DSC et ATD:

Pour confirmer la présence de la phase k-struvite constaté dans les résultats DRX**,** l'analyse thermique des échantillons contenant 0, 20 ,25 % des déchets de cendres est reportée dans la figure 5. On observe un début de pic endothermique à 70°C qui est associé à la décomposition de la k-struvite. Ces résultats sont en accord à celles de la figure 6 qui représente Courbe d'ATG et la perte de masse des différents échantillons. La principale perte de masse des pastilles MKPC préparées s'est produite entre 70° et 130°C, en raison de la déshydratation de la K-structive. La figure 6 montre que la perte de masse augmente à mesure que la teneur en cendres biomassique augmente.

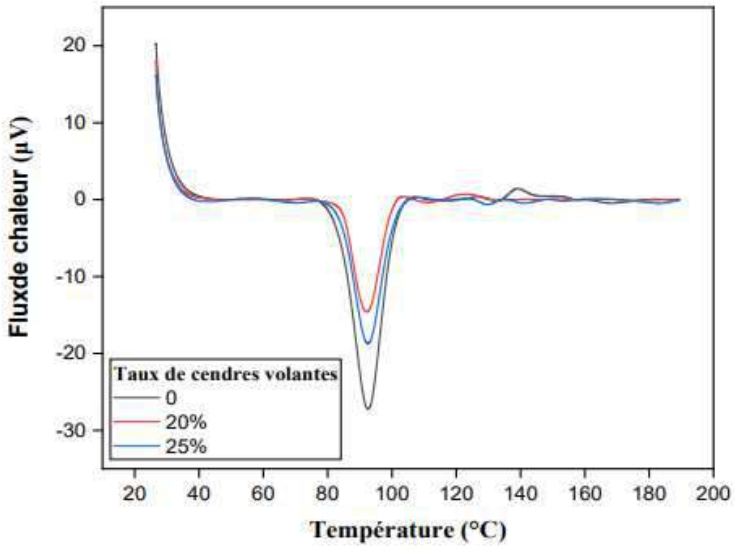


Fig5. Courbe de DSC pour les échantillons E0, E20 et E25.

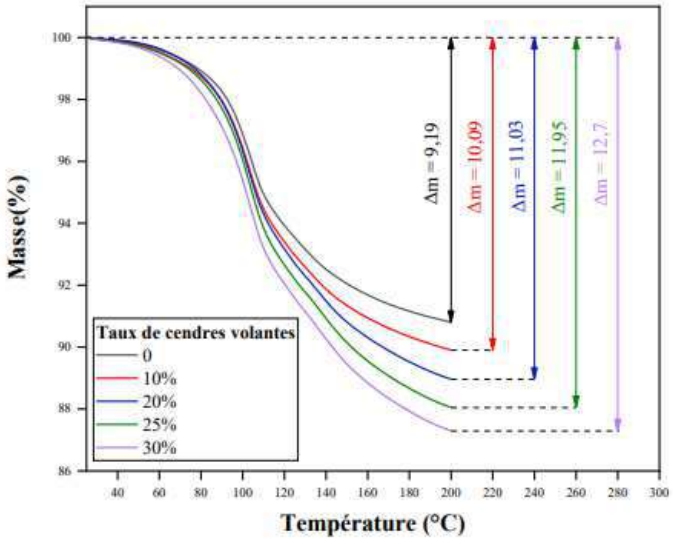


Fig6. Courbe d'ATG présentant la perte de masse des différents échantillons.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

5. Résistance à la compression :

En termes de résistance mécanique, La figure 7 rapporte l'effet de la teneur en cendres biomassique ajouté à la composition initiale sur les propriétés mécaniques. Les résultats indiquent que la résistance à la compression Rc augmente à mesure que les taux de cendres et de k-struvite augmentent. En effet, la présence de k-struvite contribue à l'augmentation de la résistance mécanique y compris R_c(Vijan et al. 2021). Les cendres biomassique, de leur part, forment un gel amorphe avec les grains du ciment qui va contribuer à combler les vides / pores de la structure et augmenter sa compacité, donc améliorer la résistance en compression. La valeur minimale de R_c est enregistrée pour E20, cela peut être dû à sa grande porosité par rapport au reste des échantillons. La porosité est un facteur important qui affecte la résistance mécanique. Ces résultats sont en corrélations avec les propriétés physiques et l'analyse structurales.

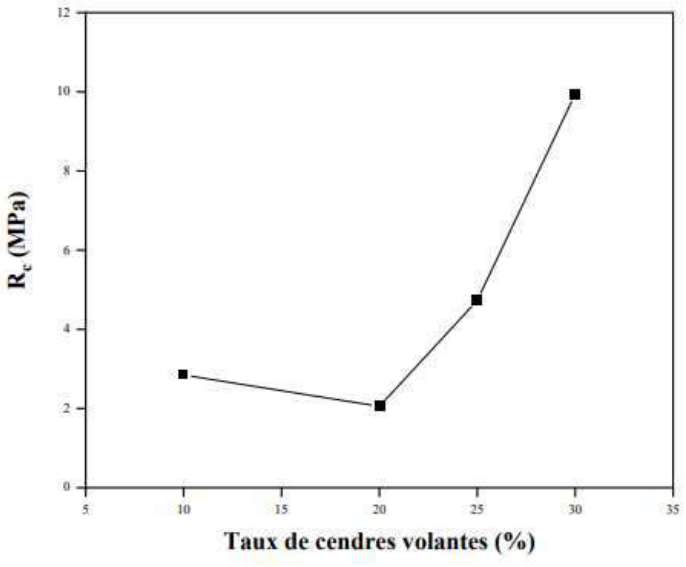


Fig7. Variation de la résistance à la compression des échantillons en fonction du taux des cendres volantes

.

Conclusion :

Dans ce travail, nous nous sommes intéressées à la préparation d'un ciment chimiquement lié à base de phosphate et de magnésium (MKPC) à partir des produits locaux par réaction de la dolomite naturelle ($CaMg(CO_3)_2$) calcinée à 700°C pendant 3h avec du phosphate dipotassique K_2HPO_4. Cette dernière était progressivement substituée par des cendres biomassique (0, 10%, 20%, 25%, 30%). L'oxyde de magnésie est issu de la calcination de la dolomite. Les conclusions suivantes sont le fruit de l'étude menée :

- La k-struvite est obtenue par réaction entre le MgO et le K_2HPO_4, ce qui n'est pas couramment cité dans la littérature scientifique.
- La perte de masse est liée à la déshydratation de la k-struvite, ce phénomène est traduit sur la courbe d'analyse calorimétrique par un pic endothermique.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

- Le remplacement de la magnésie par les cendres volantes est à l'origine de l'apparition de la silice SiO_2 dans les diffractogrammes. Cette substitution est à l'origine de l'amélioration de la résistance mécanique en compression Rc.
- D'après l'exception que présente E10 en compression, on peut dire que la résistance en compression est un compromis entre la teneur en cendres volantes, la porosité et la teneur de la k-struvite.
- L'utilisation des produits locaux (dolomite) et des déchets de cendres est très intéressant pour la production des ciments phosphomagnésiens pas cher par rappot à celle trouver dans la litterature pour une utilisation dans differents domaines d'applications.

Références :

Baghriche, M., S. Achour, and O. Baghriche. 2020. 'Combined Effect of Cement Kiln Dust and Calcined Dolomite Raw on the Properties of Performance Magnesium Phosphate Cement'. *Case Studies in Construction Materials* 13.

Deng, Qiubai et al. 2021. 'Effect of Waste Glass on the Properties and Microstructure of Potassium Magnesium Phosphate Cement'. *Materials* 14(8).

Haque, M. Aminul, and Bing Chen. 2019. 'Research Progresses on Magnesium Phosphate Cement: A Review'. *Construction and Building Materials* 211: 885–98.

Li, Yue, and Bing Chen. 2013. 'Factors That Affect the Properties of Magnesium Phosphate Cement'. *Construction and Building Materials* 47: 977–83.

Viani, Alberto, and Alessandro F. Gualtieri. 2014. 'Preparation of Magnesium Phosphate Cement by Recycling the Product of Thermal Transformation of Asbestos Containing Wastes'. *Cement and Concrete Research* 58: 56–66.

Vijan, Cristina Andreea, Alina Badanoiu, Georgeta Voicu, and Adrian Ionut Nicoara. 2021. 'Phosphate Cements Based on Calcined Dolomite : Influence of Calcination Temperature and Silica Addition'.

Wagh, Arun S. 2016a. 'Chemically Bonded Phosphate Ceramic Coatings'. *Chemically Bonded Phosphate Ceramics*: 203–31.

Zeghdaoui, Abdelhamid. 2008. Etude de l'action du phosphate dipotassique sur la Dolomite: formation et évaluation des phosphates doubles de Potassium et Magnésium : 5–11.

Zheng, Deng Deng et al. 2016. 'Effect of the Combination of Fly Ash and Silica Fume on Water Resistance of Magnesium-Potassium Phosphate Cement'. *Construction and Building Materials* 106: 415–21.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Elimination of Congo Red by adsorption on orange peel in aqueous medium

Soumia Fassi
1.Department of Chemistry.Faculty of exact sciences. University Brother's Mentouri Constantine,
fassisoumia@umc.edu.dz

I. Bousnoubra
2. Department of Chemistry.Faculty of sciences. University of Ferhat Abbas Setif 1.

R .Benlaid
1.Department of Chemistry.Faculty of exact sciences. University Brother's Mentouri Constantine

R. Boudemagh
1.Department of Chemistry.Faculty of exact sciences. University Brother's Mentouri Constantine

Abstract:
The increasing demand for adsorbents used in environmental protection processes has made their price more and more expensive, which sparks additional research for the manufacture of new, less expensive adsorbent materials such as natural supports (waste tea, orange peel and banana ... ex).
The orange peels studied within the framework of this research constitute abundant resources and locally available at low cost. The aim of this study is to illustrate the recovery of this fruit waste and its use for the treatment of effluents loaded with pollutants (dyes).The first step was to prepare and determine the physical characteristics of material (specific surface). The effect of some experimental parameters was studied using the adsorption technique. The results showed that the dye retention is very rapid where equilibrium is reached after 30 to 45 minutes. Adsorption tests have shown that under appropriate conditions the reduction rate is greater than 85% for the dye taken at initial concentrations. The dose of material being 1g / L, the temperature is ambient, with a contact time of 45 minutes. The adsorption isotherm for the RC has been studied over the concentration range considered where the experimental data are well represented by the Langmuir model which better describes the data for the adsorption isotherms.

Key words: Congo Red, Orange peel, Adsorption, Isotherm.

I-Introduction:

Parmi les procèdes de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique relativement utilisée et facile à mettre en œuvre. L'application de la technique d'adsorption pour le traitement des colorants est très ancienne et reste la technique la plus répandue vue les avantages qu'elle présente par rapport aux autres techniques. Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé en raison de sa grande capacité d'adsorption des matériaux organiques. Toutefois, cet adsorbant a un cout élevé et reste difficile à régénérer. La recherche d'un autre adsorbant efficace et moins couteux s'avère donc intéressante. Dans cette optique, beaucoup de chercheurs ont montré un grand intérêt pour les adsorbants préparés à base de matériaux naturels ou de déchets industriels ou agricoles comme : la cosse de noix de coco, écorce de paume et bagasse de canne à sucre, les noyaux de pêche , les noyaux des dattes , les noyaux d'olives , les coquilles d'amande, le chitosan et la coquille d'œuf , pour les utiliser en qualité d'adsorbants, en vue de remplacer le charbon actif. Ces bioadsorbants qui sont disponibles,

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

avec un coût de revient très faible, se sont avérés efficaces vis-à-vis de molécules organiques à l'échelle de laboratoire.

Dans le présent travail, nous sommes principalement intéressés à l'étude de l'adsorption du colorant Rouge Congo sur les écorces d'orange, qui sont un adsorbant naturel de grande disponibilité. Différents paramètres expérimentaux ont été analyses : Masse d'adsorbant, concentration initiale en colorant, vitesse d'agitation…..

II-Materiéles et methodes:

II.1.Préparation de l'adsorbant utilisé (l'écorce d'orange)

La figure ci-dessous représente les écorces d'orange dans leur état brut. Une quantité de l'écorce a été préparée en vue de la réalisation des essais de caractérisation et d'adsorption dans le cadre de ce travail.



Fig II.1: Les écorces d'orange dans leur état brut

La préparation des écorces comporte 4 étapes physiques qui sont:

II.1.1.Séchage

Le séchage des matériaux a été réalisé au moyen de l'énergie solaire et aussi dans une étuve, entre 40 et 50°C en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques de l'adsorbant. Plusieurs chercheurs ont pratiqué le séchage modéré des biosorbants, notamment en utilisant l'énergie solaire. A titre d'exemple, des algues vertes et des feuilles de tournesol ont été séchées à l'aide de l'énergie solaire par Ayla en 2008 ainsi que Benaïssa et Elouchdi en 2007, respectivement**.**



Fig II.2 : Ecorce d'orange sèches

II.2.2.Broyage

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir de matériau homogène pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille, généralement inférieure à 2mm.

II.2.3.Lavage

Le lavage a été effectué par mise en contact d'une masse de matériau obtenu après broyage avec une quantité d'eau distillée. La suspension obtenue est agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 24 h à une vitesse de 300 tr/min. Cette opération a permis l'élimination des résidus de broyage. Après lavage, les matériaux ont été à nouveau séchés à une température modérée entre 40 et 50°C, jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

II.2.4.Tamisage

Les tailles de particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur (ANALYSENSIEB-RETSCH-5657 HAAN W) dont la dimension des mailles correspond à un diamètre inférieur ou égal à 1, 0.5 et 0.315mm. Seuls les grains représentant la masse de matériau qui passe par les mailles de tamis de 0.315mm ont été considérés pour les essais d'adsorption.



Fig II.3:Poudre d'écorce d'orange

II.2.Préparation des solutions du Rouge Congo

Les solutions aqueuses de RC ont été préparées à partir d'une dilution d'une solution concentrée ([RC] = 100 mg.L^{-1}). Les concentrations exactes des solutions ont été déterminées par spectrophotomètre d'absorption UV/Visible à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

II.3.Protocole expérimental de l'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été effectuées à différentes concentrations en colorant, de la vitesse d'agitation et de la masse d'adsorbant.

Les expériences de l'adsorption ont été réalisées en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant dans un erlenmeyer contenant un volume de 25 ml de solution du colorant rouge Congo à concentration voulue. Les prélèvements ont été effectués toutes les 5 min dans les premiers temps puis 10mn, et vers la fin toutes les 15min. La solution colorée a été séparée de l'adsorbant par la méthode de filtration.

A la fin de chaque processus d'adsorption, L'absorbance de la solution du surnageant a été mesurée en utilisant un spectromètre à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon.

Les échantillons ont été prélevés à l'aide d'une pipette et analysés en mesurant le spectre UV visible afin de déterminer la concentration résiduelle des RC.

III.Résultats et discussion:

III.1. Résultats des essais d'adsorption

Dans la présente étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption de colorant RC sur le poudre d'écorces d'oranges, qui est un adsorbant naturel et largement disponible on algérie. Cet adsorbant a été utilisé à l'état brut sans traitement préalable ; la préparation de l'échantillon et la procédure d'adsorption ont été déjà décrites précédemment. Afin d'optimiser le pouvoir adsorbant de ce matériau, différentes influences ont été étudiées : masse d'adsorbant, concentration initiale en Colorant et temps de contact, vitesse d'agitation.

III.1.1 L'effet du temps de contact

La figure III.1 présente la variation de la capacité d'adsorption (q) en fonction du temps de contact. D'après les résultats, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation du

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

temps de contact. La figure (III.1) ci-dessous montre que la forme des courbes présente deux étapes : le premier est rapide, la deuxième est lente.

Pendant les 30 premières minutes le colorant a été éliminé en grande partie de la solution. Après la vitesse d'adsorption devient plus lente jusqu'à 60 min, avec des taux d'adsorption pratiquement constants. Ceci peut être dû à un transfert de masse externe dans la première phase, tandis que la deuxième partie est liée au phénomène de diffusion.

La figure III.1 montre que le plateau d'équilibre est atteint presque à 45 min pour une concentration de 20 mg/l à 18°C. Pour tous les autres essais d'adsorption à concentration initiale de 30 ppm, et pour s'assurer du bon choix du temps de contact on a opté alors pour 60min d'agitation. Ce temps facilite l'exécution rapide des essais d'adsorption car pour d'autres travaux, par exemple du RC sur d'autres biomatériaux le temps de contact peut atteindre 3 voire 7h. En somme, ce temps d'équilibre est lié à la concentration initiale du colorant, il augmente avec l'augmentation de la concentration et inversement. Etant donné que la vitesse d'agitation est constante, la diffusion des molécules de colorants vers la surface active du matériau adsorbant est affectée par la concentration initiale de ce colorant. L'augmentation de la concentration du colorant, accélère la diffusion de celui-ci en raison de l'augmentation de forces d'attractions du gradient de concentration **(HASNAIN .I et al 2007, SUN G et al (1997).,OZACAR M (2003)**).

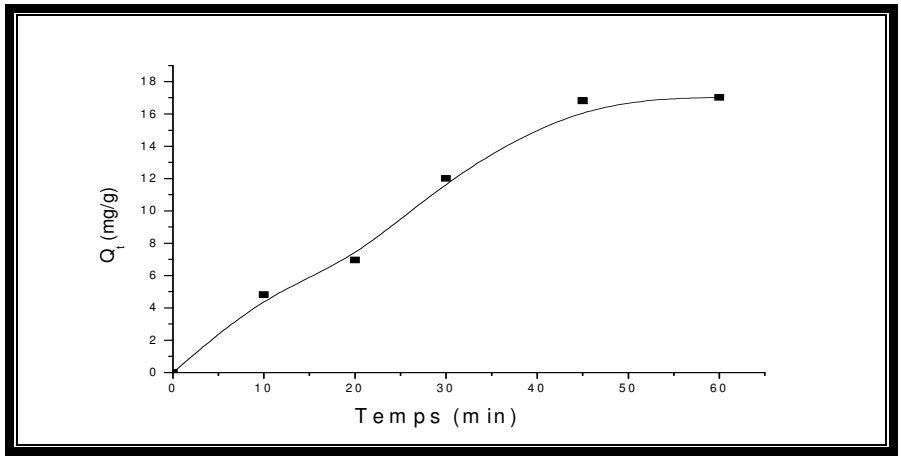


Fig III .1: Cinétique d'adsorption de Rouge Congo sur les écorces d'orange;[RC] = 20ppm ; r = 1g/l ; T° = 22°C ; pH libre ; V_{ag} = 300 tours/min

III.1.2. Effet de la concentration initiale en colorant

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration initiale du RC, des valeurs différentes été considéré. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.2.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

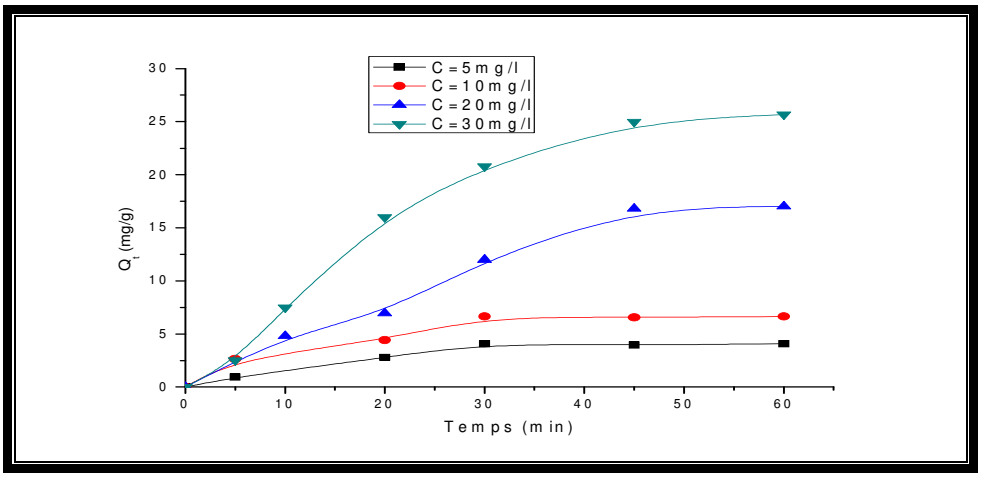


Fig III.2: Influence de la concentration initiale de Rouge Congo sur sa rétention en Écorces d'orange; T° = 22°C ; pH libre ; Vag = 300 tours/min

D'après les résultats reportés dans figures.III.2, on remarque que l'augmentation de la concentration initiale de substrat, entraîne une augmentation de la quantité adsorbée. Dans ce cas, ces résultats indiquent clairement que si la concentration du Rouge Congo dans la solution est élevée, il y aura plus de molécules qui vont diffuser vers la surface des sites des particules du support, entrainant par conséquent une augmentation importante de la rétention. Des résultats similaires ont été également observés par **(Sun et al 1997)**

III.1.3 Effet de la masse d'adsorbant

La recherche de la masse minimale nécessaire et suffisante d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption. C'est la raison pour laquelle nous avons entamé cette étape sur le colorant de RC sur le poudre d'écorces d'oranges. L'adsorption de rouge congo sur le poudre d'écorces d'oranges .à été étudiée en variant la quantité du support de 0,5g/l à 2g/l pour une concentration de 20ppm de RC. Dans la figure III.3, nous présentons l'évolution de la quantité adsorbée de RC en fonction du temps à différentes quantités du support.

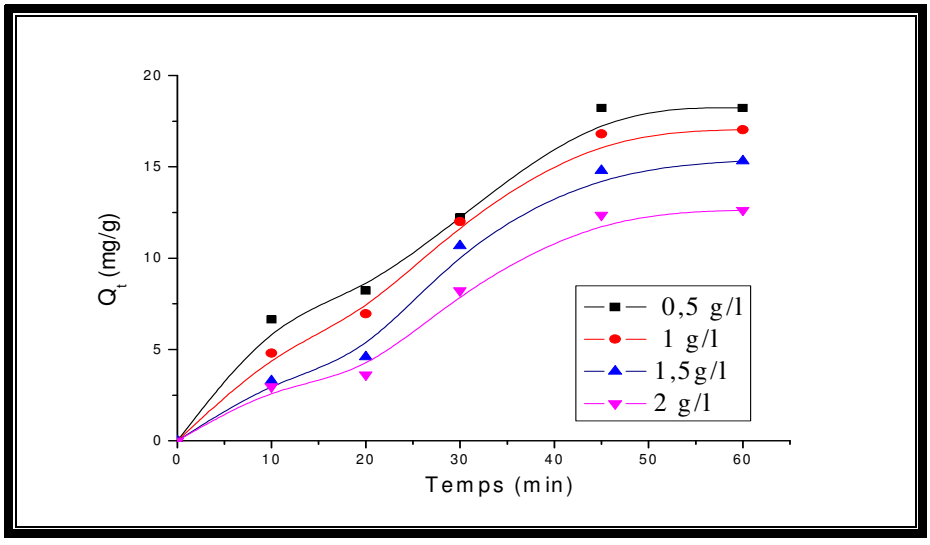


Fig III.3: Influence du rapport S/L sur la rétention de Rouge Congo par les écorces d'orange ; T° = 22°C ; pH libre ; Vag = 300 tours/min

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Les résultats obtenus montrent que l'accroissement de la masse de l'adsorbant dans le milieu réactionnel, influe inversement sur la capacité de rétention et par conséquent sur la quantité adsorbée de colorant. Autrement dit, une diminution de la masse du support entraîne une amélioration sensible du rendement de fixation. Cette variation est attribuée à une augmentation de la surface libre des grains de notre adsorbant pour les faibles rapports.
En effet, si la masse du solide dans la solution est de plus en plus importante, le nombre des sites d'adsorption le sera aussi. Par conséquent, la probabilité de rencontre "molécule-site" s'accroit également. Ce qui aboutira donc à une meilleure rétention **(Bellir K 2002)**.

III.1.4.Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre très important dans tout processus d'adsorption. L'agitation a pour rôle d'homogénéiser la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite qui entoure les grains d'adsorbant, et d'accélérer la diffusion des particules du colorant de la solution vers la phase solide. Afin de déterminer la vitesse d'agitation optimale, puisque c'est un paramètre lié directement à la consommation énergétique, et qui agit sur le taux d'élimination, nous avons testé une gamme de vitesses d'agitation comprises entre 300 et 600 tr/min. Les résultats de cette étude sont regroupés sur la figure III.4 qui illustre l'évolution de la quantité adsorbée du colorant par les d'écorces d'oranges en fonction du temps pour différentes vitesses d'agitation. D'après cette représentation, on remarque que la capacité de rétention de colorant augmente légèrement en fonction de la vitesse d'agitation. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que l'augmentation de celle-ci agit favorablement sur la probabilité de contact du substrat avec le support, en créant une zone de turbulence. Par ailleurs, la diminution de l'épaisseur de couche de limite autour des particules d'adsorbants attribuée à l'accroissement du phénomène dit « of mixing » (**Weber Jr et al 1996**), favorise ainsi le processus d'adsorption. Ces résultats sont en accord avec ceux de **Ho Y.S et al (2001)**.

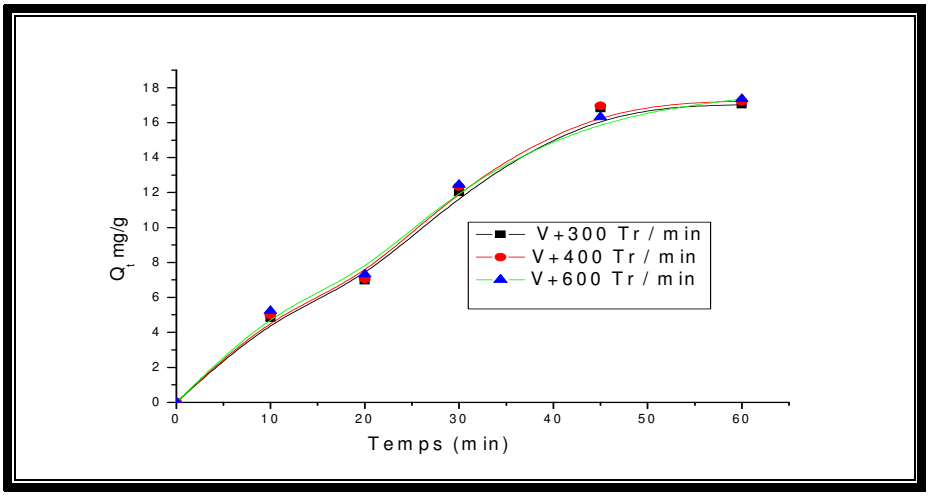


Fig III.4: Influence de la vitesse d'agitation sur la rétention de Rouge Congo par les écorces d'orange en poudre [RC] = 20ppm ; T° = 22°C; r = 1g/l ; pH libre.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

III.2. Etude des isothermes d'adsorptions

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. Il est donc indispensable, dans notre étude, de les déterminer pour le support utilisé.

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant dans une partie de ce chapitre, nous nous intéresserons aux modèles de Langmuir ,Freundlich et d'elovich. Ceci a conduit donc à la détermination de certains paramètres utiles.

III.2.1 Isotherme de Langmuir

Dans le cas d'une adsorption en monocouche, à l'équilibre nous avons la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_m a C_e}{1 + a C_e} \qquad \textbf{(III.1)}$$

Où :

C_e : concentration à l'équilibre (mg.L^{-1}).

q_e: quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g-^{1}).

q_{max} : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1}).

a: constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température (L.mg^{-1}).

Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m a C_e} + \frac{1}{q_m} \qquad \textbf{(III.2)}$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous obtenons une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer $\mathbf{q_{max}}$ et **a**. La représentation graphique de l'isotherme de Langmuir linéarisée est présentée sur la **Figure (III.5)**.

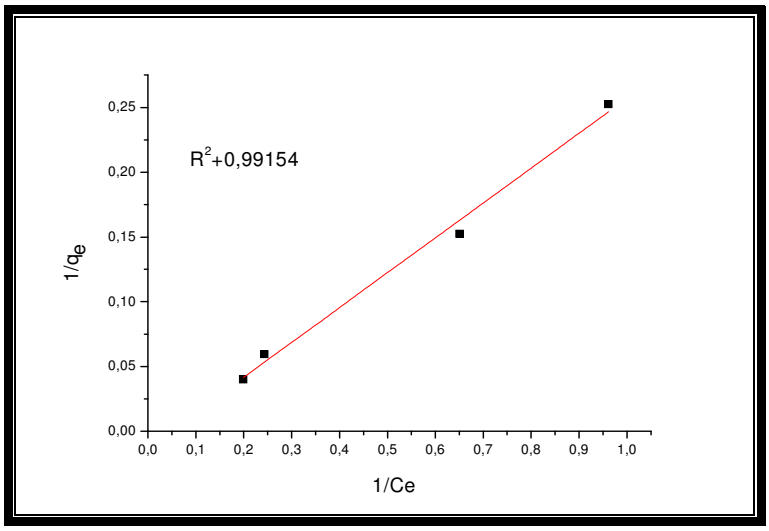


Fig III.5 Modèle linéaire de Langmuir pour Rouge Congo sur les écorces d'orange

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

T° = 22°C; r = 1g/l ; pH libre ; V_{ag} = 300 tours/min.

Ce modèle a permis la détermination de la capacité maximale (q_{max}) avec un bon coefficient de corrélation R^2(0,99154). Nous avons ainsi obtenu une valeur identique à celle acquise expérimentalement (Tableau III.1). Ceci montre que l'adsorption de colorant s'effectue en monocouche). Néanmoins, ce modèle est considéré comme un modèle idéal au regard de la texture du support **(Figure III.5)**.

III.2.2 Isotherme de Freundlich

Ce modèle établit une relation entre la quantité de soluté adsorbée et la quantité restante en phase liquide, cette équation est basée sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption, elle s'exprime par la relation suivante :

$$q_e = k_f . C^{1/n}{}_e \qquad \textbf{(III.3)}$$

Linéarisable en :

$$Lnq_e = Ln\, k_f + \frac{1}{n} LnC_e \qquad \textbf{(III.4)}$$

Où

q_e : la quantité de Rouge Congo adsorbée par masse d'unité de D.T.P (mg.g^{-1}).

K_f: Constante de la relation de Freundlich.

n : Coefficient de l'équation de Freundlich.

Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure (III.6)**

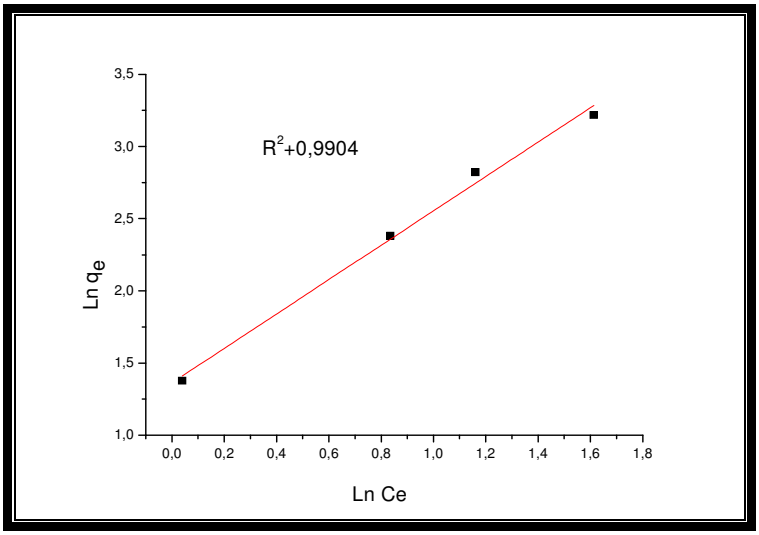


Fig III.6: Modèle linéaire de Freundlich pour Rouge Congo sur les écorces d'orange

T° = 22°C ; r = 1g/l ; pH libre ; V_{ag} = 300 tours/min.

La linéarisation que l'on a obtenue avec l'équation de Freundlich a conduit à un coefficient de corrélation R^2 égale à 0,9904 pour les écorces d'orange en poudre, La valeur de l'exposant 1/n est inférieure à l'unité, elle est de 0,5286. D'après la classification proposée par **Giles C.H. et al (1960)**, les isothermes obtenues pour ce dernier adsorbant est de type L (1/n < 1), type caractéristique de l'adsorbant microporeux (rayon des pores < 20A°).

Par ailleurs, la constante k_f traduit la capacité d'adsorption d'un polluant considéré par le solide **(Monarrez et al 2004)**. La valeur de k_f est directement proportionnelle à la quantité en

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

polluant adsorbée. Autrement dit, plus la valeur de k_f est élevée plus la quantité retenue est importante. Dans notre cas, la valeur de k_f est de 16,10.

III.5.3.Isotherme d'Elovich

L'équation d'Elovich est applicable dans le cas d'une adsorption chimique, est donnée par la relation :

$$Ln\frac{q_e}{C_e} = Ln(k_{elov}q_m) - q_e(\frac{1}{q_m}) \qquad \textbf{III-5}$$

Où

C_e : concentration à l'équilibre ($mg.L^{-1}$).

q_e: quantité adsorbée à l'équilibre ($mg.g^{-1}$).

q_{max} : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption ($mg.g^{-1}$).

KE: constante de l'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant ($L.mg^{-1}$).

Si la relation d'Elovich est vérifiée, nous devons obtenir une droite de pente $-1/q_{max}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln(K_E.q_{max})$. Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption modélisés par l'équation d'Elovich sont présentés sur la **Figure (III.7)**. Les valeurs des capacités maximales d'adsorption et des constantes d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant sont regroupées dans le tableau **III.1**.

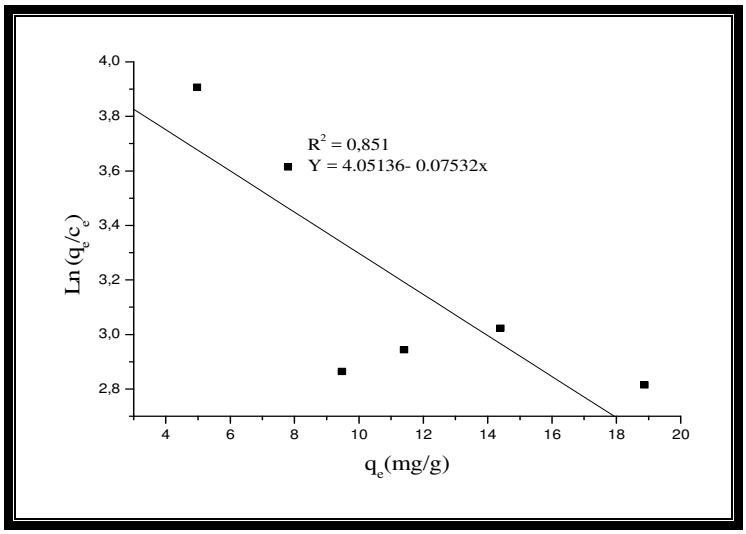


Fig III.7: Modèle linéaire d'Elovich pour Le Rouge Congo sur l'EO
Conditions : T° = 22°C ; r = 1g/l ; pH libre ; V_{ag} = 300 tours/min

Cependant, la faible valeur du coefficient de corrélation R^2(0,851) lors de l'adsorption de Rouge Congo sur les écorces d'orange, montre que ce modèle ne décrit pas correctement le processus d'adsorption de RC sur les écorces d'orange.

Les principaux paramètres caractérisant chaque modèle sont résumés dans le tableau III.3

Tableau III.1 : Paramètres caractérisant chaque modèle d'adsorption sur les écorces d'orange

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Modèles	q_m (mg/g	a (l/mg)	1/n et kf (mg/g).(l/g)n	K_{elov} l/mol	R^2
Langmuir	10.33	3.835	-	-	0,9915
Freundlich	-		1/n=0,528 kf=16.10	-	0,9904
Elovich	13,27	-	-	4,33	0.851

Conclusion:

Les principaux résultats de cette étude montrent que:

- ✓ Nous pouvons constater que les cinétiques présentent deux étapes distinctes. La rétention du colorant par le support est rapide pendant les premières 30 minute de contacte jusqu'à l'obtention d'un palier qui correspond à l'équilibre au bout de 45 min.
- ✓ le temps optimum déterminé est de 45 min.
- ✓ La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de RC.
- ✓ la capacité de rétention du colorant décroit avec l'augmentation de la masse du l'absorbant.
- ✓ Le modèle cinétique du pseudo second ordre s'applique bien dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés.
- ✓ L'isotherme d'adsorption du RC sur les écorces d'orange est de type (L).
- ✓ La modélisation des isothermes a montré que le modèle de Langmuir est le modèle le plus favorable pour décrire l'isotherme d'adsorption des écorces d'orange.

Ces résultats montrent la capacité d'adsorption intéressante de l'écorce d'orange vis-à-vis du Rouge Congo. Celle-ci peut jouer un rôle important dans la dépollution des effluents colorés.

En conclusion, l'utilisation du l'écorce d'orange montre un grand potentiel pour l'élimination des colorants, puisque aucun équipement coûteux n'est exigé et vu l'abondance naturelle de ce matériau qui peut contribuer à la dépollution des eaux usées.

Réfèrences:

Ayla Özer, Gorkem Gurbuz, Ayla C, alimli b, Bahadır K. Korbahti (2008) "Investigation of nickel (II) biosorption on Enteromorpha prolifera: ptimization using response surface analysis", Journal of Hazardous Materials, 152, 778–788.

Bellir K (2002) Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisé dans l'imperméabilisation des décharges, Thèse Magistère, Université Mentouri Constantine .

Benaïssa.H, Elouchdi.M.A (2007) Removal of copper ions from aqueous solutions by dried sunflower leaves, Chemical Engineering and Processing 46, 614–622.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Giles C.H., Macewan T.H., Smith D., J. Chem. **(1960)** Studies in Adsorption: Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Area Solids. Journal of the Chemical Society, 14, 3973-3993.

HASNAIN I. M., SIEW LANG L., ASAARI, F A H., AZIZ H A., AZAM RAMLI N., DHAS J P A., (2007). Low cost removal of disperse dyes from aqueous solution using palm ash. Dyes Pigments 74, p446–453

Ho Y.S., Chiang C.C (2001) Sorption studies of acid dye by mixed sorbents, Adsorption, 7, 139, 142.

Monarrez I., Rétentio M (2004) les pesticides dans les sols, des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques, Thèse Doctorat, institue agronomique Paris-Grignon.

OZACAR M (2003). Phosphate adsorption characteristics of alunite to be used as a cement additive, Cem. Concr. Res, 33, p1583–1587.

SUN G., XU X (1997). Sunflower stalk as adsorbents for color removal from textile wastewater. Ind. Eng. Chem. Res. Vol36, p808-812.

Weber Jr, DiGiano W.R (1996) Process Dynamic in Environmental Systems, John Wiley & Sons, New York, NY, USA**.**

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

INFLUENCE OF THE MACH NUMBER ON THE SHOCK WAVE SYSTEM IN THE TRAILING EDGE OF AN AXIAL

Brahim ROSTANE

Enseignant-chercheur, (Dr), Laboratoire MECACOMP, Département de Génie Mécanique, Faculté de Technologie, Université de Tlemcen, Algerie. e-mail: *r_brahim75@yahoo.fr*

Abbdelkrim BENMANSOUR

Enseignant-chercheur, (Dr), Département de physique, Faculté des sciences, Université de Tlemcen , 13000 Tlemcen, Algerie. e-mail:*abdelkrim.benmansour@gmail.com* .

A. ALLALOU

Département de Génie Mécanique, Faculté de Technologie, Université de Tlemcen, Algerie.

Abstract

The objective of this work is to analyze the performance of the geometry of an axial turbine blade for different Mach numbers. We carried out a numerical simulation of the compressible flow in stationary mode around this blade and to see the dynamic and thermal behavior on the variation of the speed in subsonic, sonic and supersonic mode. In this study, a finer hybrid mesh was used at the level of the solid wall which essentially depends on the k-ω SST turbulence model.

It was found that the shock wave is formed by two branches at the exit. These two branches are more imposing in the case M = 1.4 as well as the angle between these two branches is narrower in comparison with the case M = 1.

Key words: Blade, Axial turbine, ANSYS CFX, Mach number

1. Introduction

The interest of simulating the blade-to-blade flows of a gas turbine relates to the understanding of the induced phenomena, the determination and the identification of the characteristics of the internal flows, especially when the architecture of the blade is very complex. Transonic turbines are particularly a very interesting case study given the complexity of modeling the internal flow which passes, through the blades, from the subsonic to the supersonic regime, hence the significant compressibility effects.

The presented work relates to the analysis of the performance of a geometry of a blade for different Mach numbers.

2. Problem

2.1. Geometry and mesh

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

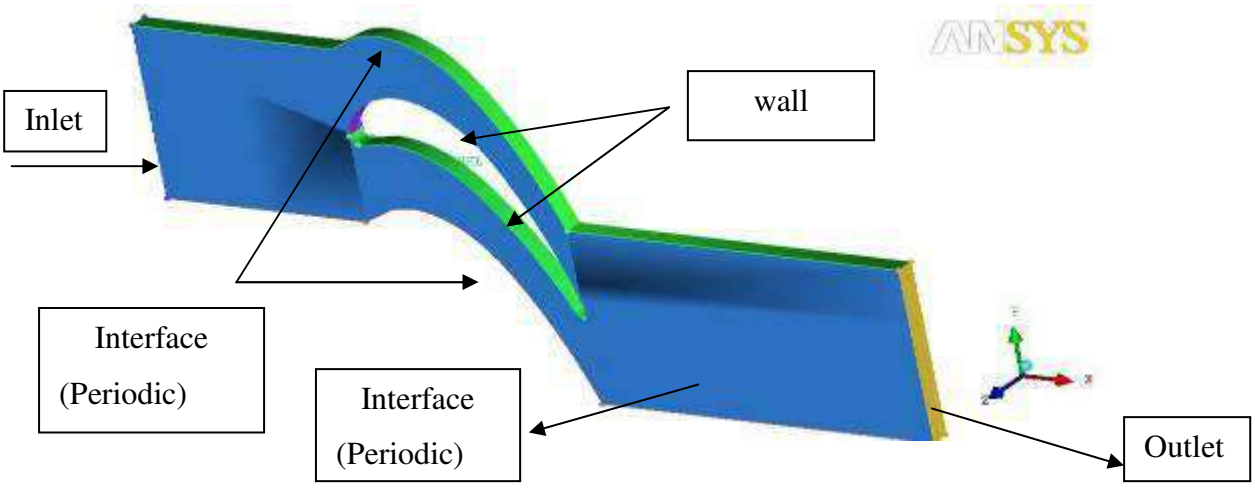


Fig1. GEOMETRY AND BOUNDARY CONDITIONS.

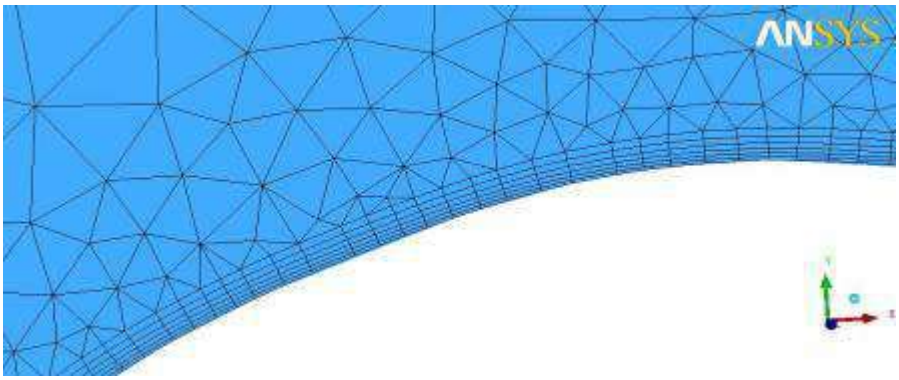


Fig2. REFINED MESH (TETRAHEDRAL + PYRAMIDAL MESH).

Geometry is constructed from points, curves, surfaces and volumes. The mesh used in our study is a hybrid mesh type tetrahedron + pyramidal refined near the solid wall number of meshes used is 555789.

2.2. Boundary conditions

The boundary conditions are of 5 types: inlet, outlet, wall and periodic.

Inlet conditions are used in the case of an incoming flow within the domain.

Input: fluid temperature T0in, the total pressure P0in; are imposed

Turbulence intensity = 5%.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Outlet-type conditions are used in the case of outgoing flow outside the domain. At the output Pout = P0in / (1+ ((γ-1) / 2) * (Misout ^ 2)) ^ (γ-1 / γ).

Misout: Mach number at the exit

The wall-type boundary condition is assigned to walls impermeable to flow.

The temperature is taken adiabatic at the wall with the No-Slip condition.

3. Turbulence model

The equations governing the flow of fluid are the equations of continuity and momentum and energy:

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_i} = 0 \tag{1}$$

$$\frac{\partial \bar{u}_i}{\partial t} + \bar{u}_j \frac{\partial \bar{u}_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial \bar{p}}{\partial x_i} + \nu \frac{\partial^2 \bar{u}_i}{\partial x_j^2} - \frac{\partial \overline{u_i' u_j'}}{\partial x_j} \tag{2}$$

$$\frac{\partial \overline{T}}{\partial t} + \overline{U}_j \frac{\partial \overline{T}}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left[\left(\frac{\mu}{\mathrm{Pr}} + \frac{\mu_t}{\mathrm{Pr}_t}\right)\frac{\partial \overline{T}}{\partial x_j}\right] + \frac{1}{\rho C_P}\Phi \tag{3}$$

Under an unfavorable pressure gradient, detachment plays an important role near the wall (intensification of heat transfer). The Shear Stress Transport model has demonstrated these possibilities of precise predictions of the separation in many cases (the idea behind the SST and to combine the k-ε model and the k-ω model using a damping coefficient f_1, f_1 equal to 1 near the wall and zero far from it. it activates the Wilcox model (k-ω) for the rest of the flow, by this approach, the execution of the Wilcox model can be used without potential errors (Wilcox ,1998).

The equations for this model can be written as:

$$\frac{D(\rho k)}{Dt} = \tau_{ij}\frac{\partial U_i}{\partial x_j} - \beta^* \rho \omega k + \frac{\partial}{\partial x_j}\left[\mu + \sigma_k \mu_t\right]\frac{\partial k}{\partial x_j} \tag{4}$$

$$\frac{D(\rho \omega)}{Dt} = \frac{\gamma}{\nu_t}\tau_{ij}\frac{\partial U_i}{\partial x_j} - \beta^* \rho \omega^2 k + \frac{\partial}{\partial x_j}\left[\mu + \sigma_\omega \mu_t\right]\frac{\partial \omega}{\partial x_j} + 2\rho(1-f_1)\sigma_{\omega 2}\frac{1}{\omega}\frac{\partial k}{\partial x_j}\frac{\partial \omega}{\partial x_j} \tag{5}$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Results

4.1. Influence of the Mach number on pressure contours

Fig.3, Fig.4 and Fig.5 show the distribution of the pressure field around our profile which varies between [155000 - 289500] Pa, [85000- 289500] Pa and [25000- 289500] Pa, for a Mach number M = 0.7, 1 and 1.4 .

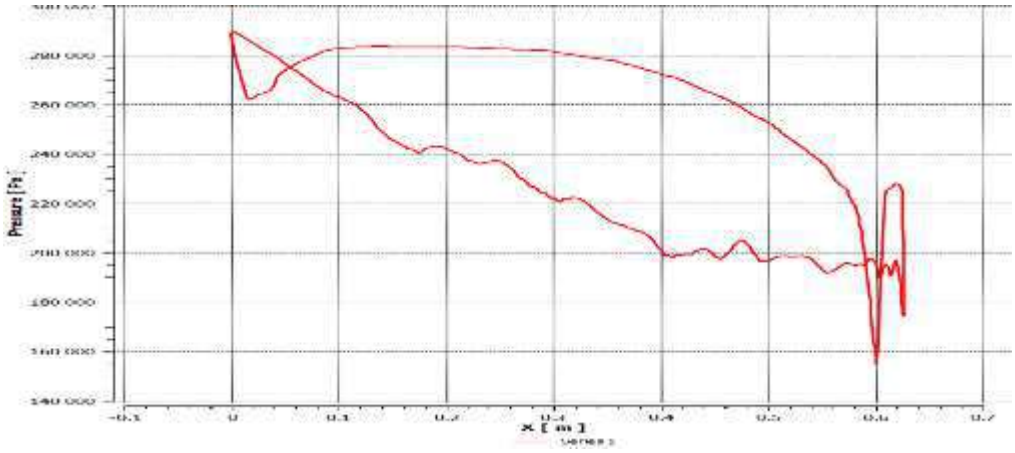


Fig 3. VARIATION OF THE PRESSURE AROUND THE BLADE BETWEEN MACH NUMBER M = 0.7

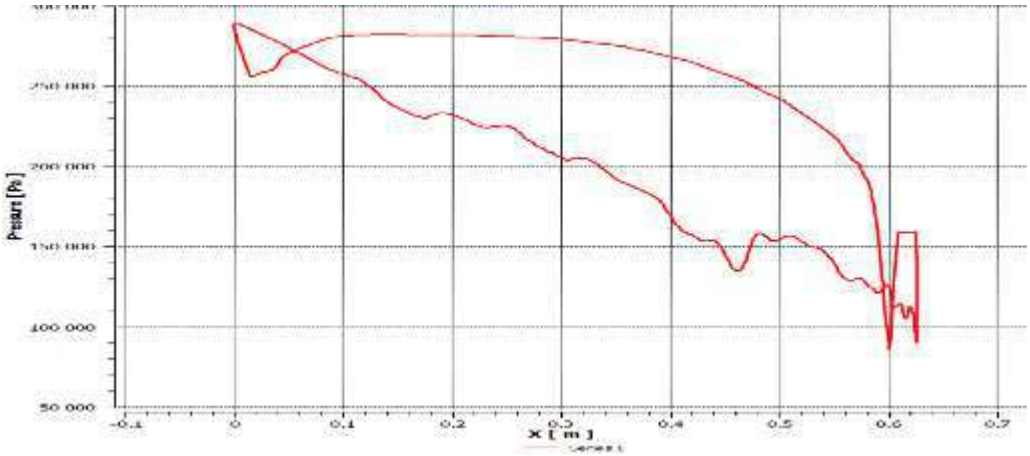


Fig 4. VARIATION OF THE PRESSURE AROUND THE BLADE BETWEEN MACH NUMBER M = 1

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

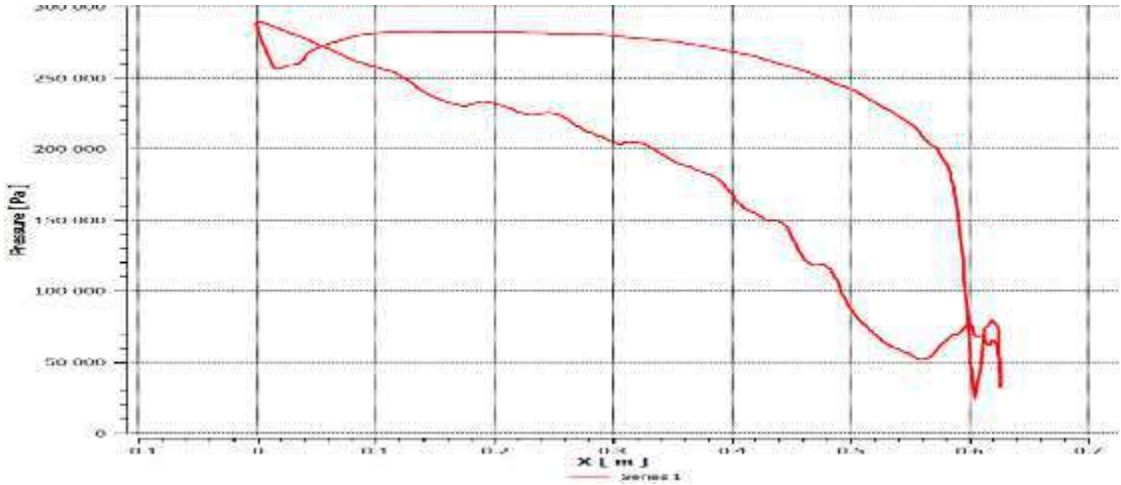


Fig 5. VARIATION OF THE PRESSURE AROUND THE BLADE BETWEEN MACH NUMBER M = 1.4

In the general case, the pressures are greater at the level of the intrados.

At the trailing edge, the pressure is minimum of the order of 1,55,000 Pa for a Mach number equal to 0.7. This pressure decreases to the value P = 85000 Pa, for Mach number = 1 and P = 25000 Pa for Mach number M = 1.4, we notice that the distribution of the pressure is in accordance with what I answered for a flow in a turbine, that is, the trigger which is clearly visible all the way around the dawn.

4.2. Mach number

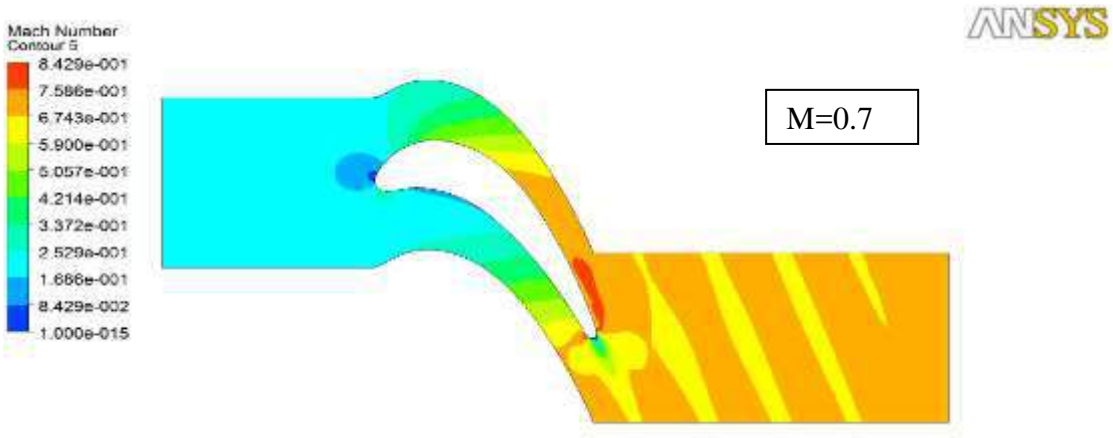


Fig 6. VARIATION OF THE MACK NUMBER AROUND THE BLADE (M =0.7)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

1).

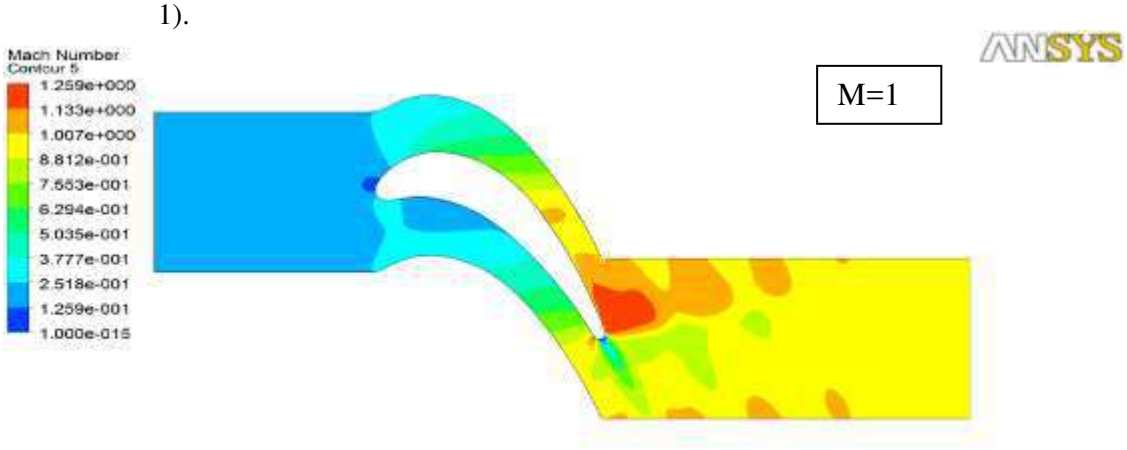


Fig 7. VARIATION OF THE MACK NUMBER AROUND THE BLADE (M =1)

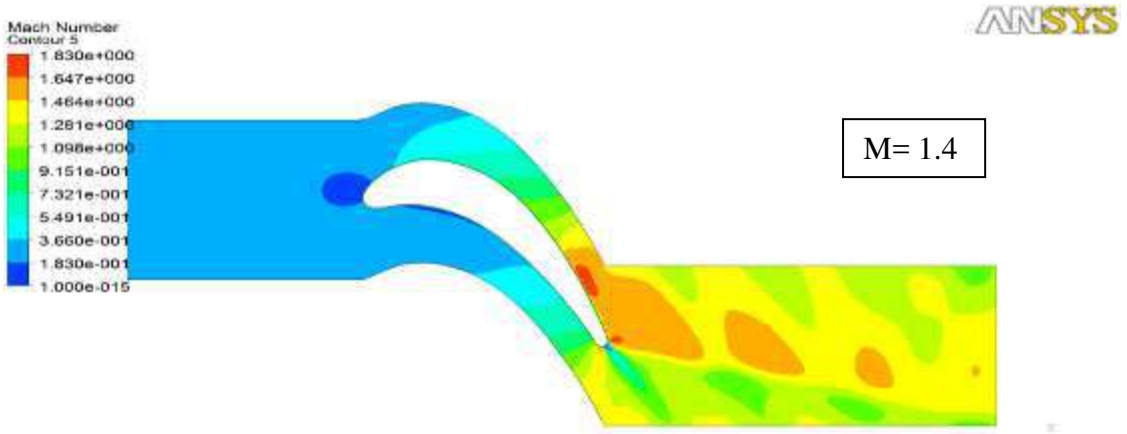


Fig 8. VARIATION OF THE MACK NUMBER AROUND THE BLADE (M =1.4)

Figs. (6 up to 8) show Mach number distribution contours at the blade. The Mach number distribution in the inter-blade passage will gradually increase in the upper surface and downstream of the blade, the Mach number reaches a maximum value near the trailing edge in the "upper surface" part. The flow keeps high values at the exit and above the shock wave branch. Fluid flow slows down near the leading edge, then accelerates through space out of the domain. It gets bigger and bigger with increasing speed downstream. This considerable increase is due to the curvature of the vanes which directs the flow in the desired direction.

4.3. Mach number influence on streamlines (shock wave)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

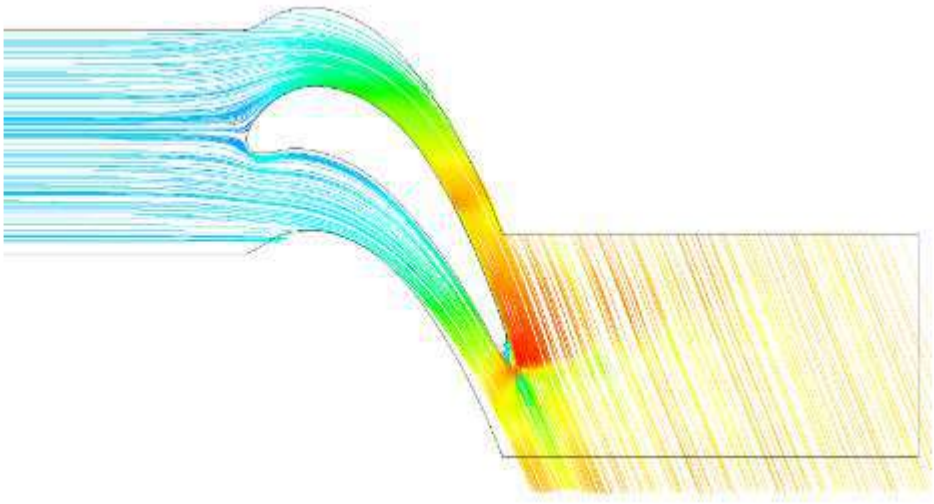


Fig 9. STREAMLINES AROUND THE BLADE (M = 1).

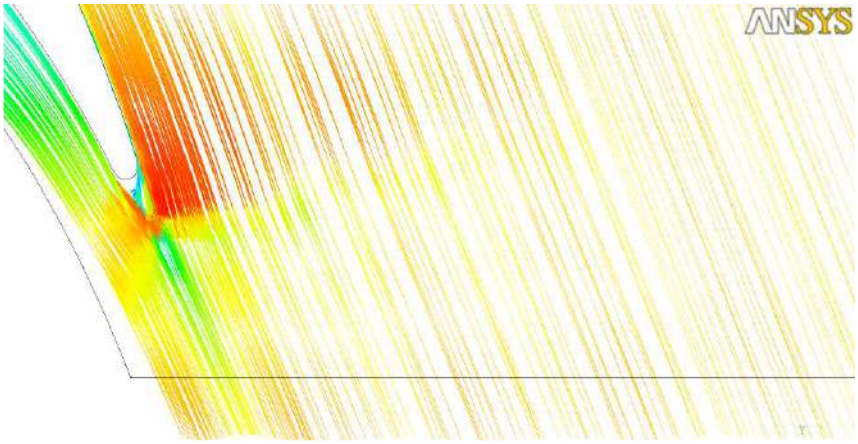


Fig10. SHOCK WAVE AT THE EXIT OF THE VANE (M = 1).

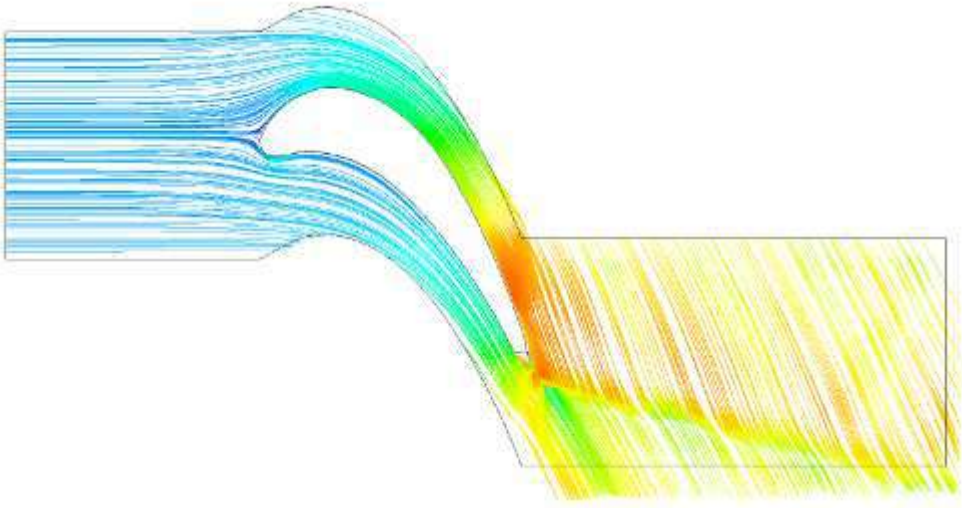


Fig 11. STREAMLINES AROUND THE BLADE (M = 1.4).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

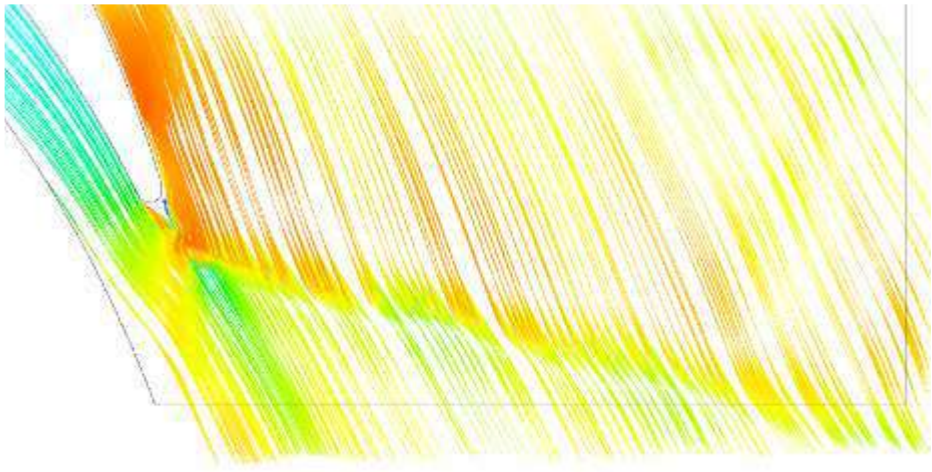


Fig12. SHOCK WAVE AT THE EXIT OF THE VANE (M = 1.4).

Downstream from the trailing edge, the shock wave system is formed by the two branches of the shock waves at the outlet These two branches are more imposing in the case M = 1.4 so that the angle between these two branches is narrower in comparison with the case M = 1. Figs. (9 up to 12).

5.Conclusion

In the case of the blade with the Mach number M = 0.7 the pressure is high on the lower surface and lower on the upper surface while for the Mach number, the effect is the opposite along the blade .

For Mach number M = 1, the pressure decreases. Downstream from the trailing edge, the shock wave system is formed by the two branches of the shock waves at the outlet.

For a large Mach number M = 1.4, the two branches of the shock wave are more imposing, as well as the angle between these two branches is narrower in comparison with the case M = 1.

References

Björn L., Fransson M. H., Torsten H., (2000), *Investigation of the FlowField in the Transonic VKI Brite EURAM Turbine Stage with 3D Steady and Ansteady NS Computations*, Proceedings of ASME TURBOEXPO 2000, Munich, Germany, pp.8-11,

Mayle R. E., (1991), *The Role of Laminar-Turbulent Transition in Gas Turbine Engines*, J. of Turbomachinery, Vol. 113, pp. 509-537.

C. assu D., Hamed A. et Das K., (2006) ,*Comparative Analysis of Hybrid Turbulence Closure Models in Unsteady Transonic Separated Flow Simulations*, , 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting & Exhibit Reno, NV, pp.1-18.

hernobrovkin A., A. et Lakshminarayana B., (1999) , *Numerical Simulation of Complex Turbomachinery Flow*, NASA / CR – 1999-209303 PSU CGTP 9901.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Vijay K. Garg, (2001), *Heat Transfer in Gas Turbines***,** NASA/CR-2001-210942AYT Research Corporation, Brook Park, Ohio.

Vijay K. G. , Ameri A. A., (2001), *Two-Equation Turbulence Models of Heat Transfer on a Transonic Turbine Blade***,** Prepared for the 2001 Turbo Expo Sponsored by the American Society of Mechanical Engineers New Orleans, Louisiana, pp.1-16.

D. C. Wilcox , (1998), *Turbulence Modeling for CFD* Second Edition, D.C.W. Industries.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021

ISSN: 2588-1760

Effect of *Gossypium arboreum* by-product extract on corrosion inhibition of XC52 steel in acidic environment.

Oumelkhir RAHIM
Laboratory of Pollution and Waste Treatment, Priest of Chemistry, Faculty of Mathematics and Material Sciences, University of Ouargla, 30000 Ouargla, Algeria rahioumelkheir@gmail.com

Messaouda ALLAOUI
Laboratory of Pollution and Waste Treatment, Priest of Chemistry, Faculty of Mathematics and Material Sciences, University of Ouargla, 30000 Ouargla, Algeria

Riyab ZAATOUT
Laboratory of Pollution and Waste Treatment, Priest of Chemistry, Faculty of Mathematics and Material Sciences, University of Ouargla, 30000 Ouargla, Algeria

Abstract:
Corrosion is described as a damage of material, usually metals, by chemical interaction with the surrounding environment, which leads to great risks and damages and a great economic waste, especially if it is in the energy field, so we wanted to contribute to reduce this phenomenon by using cotton residues in HCl (1M) acid medium. This is considered to be one of the most powerful corrosive media. The cotton plant has been known since antiquity for its multiple uses, and due to the interest of most of the world for its fibers and the abandonment of the rest of its parts as industrial and agricultural waste, we decided to valorize one of these neglected parts, which are the leaves, whose acid extract we are working on as a natural corrosion inhibitor of Steel XC52. This is done using the polarization method and the electrochemical impedance spectroscopy method. The study of the inhibitory activity of acidic extracts on the corrosion of XC52 carbon steel in hydrochloric acid by the Tafel method showed that the corrosion rate decreased with the increase of the concentration of the inhibitory extracts until reaching the highest value (84%), and this is due to the abundance of bioactive compounds in the extract, which were adsorbed according to the Langmuir isotherm model to protect the metal surface from the erosion of the surrounding environment.

Keywords: ***C***orrosion, XC52 steel. ***N***atural inhibitors, ***E***lectrochemical methods, ***A***dsorption.

الملخص
يوصف التآكل بأنه إتلاف للمادة ويكون عادة في المعادن وذلك بالتفاعل الكيميائي مع المحيط الملاصق، مما يؤدي لمخاطر وأضرار كبيرة وهدر إقتصادي كبير خاصة إذا كان في مجال الطاقة، لذا أردنا المساهمة في التقليل من هذه الظاهرة باستعمال مخلفات نبات القطن في الوَسْط الحمضي .HCl (1M)الذي يُعد من أقوى الأوساط الأكالة. عُرف نبات القطن منذ القدم باستعمالاته المتعددة، ونظراً لإهتمام معظم شعوب العالم بأليافه والتخلي عن بقية أجزائه كمخلفات صناعية وزراعية، إرتأينا أن نقوم بتثمين أحد هذه الأجزاء المهملة والمتمثل في لأوراق، التي نعمل على اختبار مستخلصها الحمضي كمثبط طبيعي لتآكل.الفولاذ .XC52 وهذا باستعمال طريقة الإستقطاب وطريقة مطيافية الممانعة الإلكتروكيميائية. أثبتت دراسة الفاعلية التثبيطية للمستخلصات الحمضية على تآكل الفولاذ الكربوني XC52 في حمض كلور الماء باستعمال طريقة Tafel إنخفاض سرعة التآكل مع زيادة تركيز مستخلصات المثبط، حيث وصلت أعلى نسبة تثبيط (78.%) في HCl، وباستعمال طريقة الممانعة وجدنا أن مردود التثبيط يزداد بزيادة تركيز المستخلص إلى أن يصل إلى أعلى قيمة (84%) وهذا راجع لوفرة المركبات البيوفعالة في المستخلص الذي تمتز وفق نموذج إيزوتارم Langmuir لتحمي سطح المعدن من تآكل الوَسْط المحيط .

الكلمات المفتاحية: تآكل، الفولاذ .XC52 مثبطات طبيعية، الطرق الالكتروكيمياء، إمتزاز.

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021

ISSN: 2588-1760

I. المقدمة :

يُعد التآكل من الظواهر الطبيعية التي تُؤثرعلى جميع المعادن وتُؤدي إلى تلفها وتغير الخواص الفيزيائية والكيميائية لها، للتآكل عدة مفاهيم أهمها: هو انحلال المعدن بسبب تفاعله مع الوسط المسبب للتآكل الذي يتعرض له، ويُعرف أيضًا باسم تلف المعدن نتيجة تفاعله الكيميائي أو الكهروكيميائي مع الغلاف الجوي أو وسط التآكل المحيط به، أو هو عملية عكسية لاستخراج المعدن من خاماته، أي إعادة المعدن إلى شكله الأصلي حرًا ثابتًا كما كان في الطبيعة قبل استخراجه [1-3].

وأكثرالسبائك رواجا الفولاذ الكربوني الذي يستخدم بشكل شائع في مختلف الصناعات، بما في ذلك البناء والصناعات الكمياوية وأنابيب النفط / الغاز[4-8]، نظرًا لسعره المنخفض وخصائصه الميكانيكية الجيدة. له مقاومة ضعيفة للتآكل في مختلف الأوساط خصوصا الأحماض، فغالبًا ما تُستخدم عملية التخليل الحمضي لإزالة القشور والأكاسيد وغيرها من الملوثات غير المرغوب فيها من سطح المعدن باستخدام الأحماض القوية مثل حمض الكبريتيك أو حمض الهيدروكلوريك، والتي تؤدي إلى انحلال شديد للمعادن أثناء المعالجة الحمضية فينتج عنه مشكلة العصر التآكل [9, 10].

هناك تقنيات عديدة للحماية من التآكل أبرزها إضافة المثبطات وهي المواد التي يمكنها إبطاء تآكل المعدن أو منعه تمامًا ولها مصدرين صناعي وطبيعي ونظراً لما تسببه المثبطات الصناعية من أضرار جسيمة أهمها السمية، التكلفة العالية تحلل بيولوجي ضعيف، لهدا نلجأ الى استخدام المثبطات الطبيعية او ما يعرف بالمثبطات الخضراء صديقة البيئة، هي مركبات من أصل نباتي قابلة للتحلل البيولوجي ولا تحتوي على معادن ثقيلة أو مواد سامة أخرى، سهلة الاستعمال وقليلة التكلفة، فهي عبارة عن مركبات معقدة مختلفة الصيغ أهمها : العفصيات، الفلافونويد، القلويدات، الفينولات، قواعد نيتروجينية والأحماض الأمينية وما إلى ذلك [11]. لقد وجد أن هذه المركبات العضوية الطبيعية لها ذرات مغايرة ومجموعات وظيفية قطبية هيدروفيلية، والتي يمكن أن تعمل كمراكز إدمصاص اي إمتزاز على سطح المعدني [12]. نتيجة لذلك، يمكن أن تشكل هذه المركبات طبقة واقية تعمل على تأخير عملية تآكل المعدن من قبل الإلكتروليتات الحمضية او الأوساط الأكالة العديدة الأُخري. ولقد أكدت العديد من الدراسات نجاعة هذه المركبات في تثبيط التآكل[13- 33].

من بين المواد المعدنية المستعملة في أجهزة ومنشآت النفط وقنوات نقل البترول والغاز الفولاذ الكربوني XC52 الذي له أهمية كبيرة، وهذا راجع إلى خصائصه الميكانيكية الجيدة، وإلى تكلفته المنخفضة مقارنة بالسبائك الأخرى، لكن رغم ذلك فإنه يحدث تلف في أجهزة ومنشآت النفط التي تشمل أجهزة الإنتاج، بتأثير التآكل الناتج عن وسط المحيط به.

ومن بين طرق المقاومة للتآكل التثبيط وهو عبارة عن التقليل من سرعة تآكل المعدن، بإضافة كميات قليلة من مركبات كيميائية تقلل من سرعة التآكل.

ففي هذه الدراسات تم تحدد فاعلية المثبطات لتآكل الفولاذ في وسط حمضي من خلال دراسة فاعلية المستخلص الحمضي لمخلفات زراعية وصناعية (المعروفة باشباه مواد في علوم الاكولوجيا) لأهم وأوفر جزء لنبات القطن المتمثل في الالأوراق وهذا باعتماد طريقتين الكتروكميائيتن لتقدير التآكل وكذا التثبيط في الوسط الحمضي 1HCl نظامي، واستنتاج البرمترات الالكتروكميائية للطريقتين ومنه مردود وعائد التثبيط ولتفسير آلية الامتزاز للمركبات المتوفرة في المستخلص على سطع المعدن نقوم بدراسة ثلاثة انماط لإيزوتارم الامتزاز لمختلف نتائج التغطية لكلا الطريقتين الالكتروكيميائيتن المعتمدتين

ونختم بدراسة تاثير الإزاحة الكاتودية والأنودية لكمون التاكل للوسط باعتماد مطيافية الممانعة الالكتروكيميائية

II. المواد والطرق

1.II. تحضير العينة

تم قطع أقطاب العمل على شكل أقراص إسطوانية من صفائح من الصلب الكربوني XC52 لها التركيب الكيميائي الموضح في الجدول 1:

الجدول 1: التركيبة الكيميائية للفولاذ المستعمل.

العناصر	C	SI	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al
النسب	0.1038	0.1261	0.971	<0.002	0.0021	<0.0100	<0.005	<0.0050	0.032
العناصر	Co	Cu	Nb	Ti	V	W	Sn	Fe	
النسب	<0.0500	<0.0100	0.0419	0.0025	<0.005	<0.0500	<0.0050	<98.7	

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021

ISSN: 2588-1760

قبل كل تجربة نقوم بصقل العينات بالأوراق خاصة متزايدة درجة النعومة ذات أصناف الأقطار كالتالي (600، 800 و1200وكذا 2000 و2500 الى 3000) الذي يتم تحت تدفق مائي، بعد الصقل ننظف اسطح العينات بالماء المقطر ثم نجففها، بحيث يصبح مظهر سطح العينات كالمرآة لضمان نتائج جيدة.

2.II. تحضير المستخلص النباتي

تعد منطقة ورقلة من أهم المناطق الصحراوية لمدينة الجزائر لما تتميز به من خصائص : ارتفاع درجة الحرارة، مساحتة شاسعة ومناخ معتدل مما يؤهلها لان تكون منطقة مناسبة لزراعة القطن، ولقد اعتمدنا في بحثنا العلمي هذا على نبات القطن المحلي والذي تم قطفه من عدة مناطق مختلفة (مقهى سدراته، منزل سكني بمنطقة تزقرارت، ومؤسسة خزينة الدولة القريبة من جامعة قاصدي مرباح كلية الرياضيات وعلوم المادة) وذلك بتاريخ 2016/09/25 ،2017/01/12، 2016/02/03 على الترتيب.

بعد التجفيف والطحن نقوم بوزن100g من جزء النبات ونضعه في دورق عتم ونضيف له 325ml من حمض 1M HCl ونرجه لمدة 24ساعة، ثم نقوم بالترشيح الأول و نكرر العملية مرتين لنتحصل على ثلاث مستخلصات، تسكب المستخلصات الثلاث في ونضبط الحجم باظافة الحمض الي غاية 1000ml، فنتحصل على محلول الأم. انطلاقا من هذا الاخير نقوم بتحضير محاليل ذات تركيز مختلفة من المثبط وهي: 10، 20، 30،..... 60 ml الخ من المحلول الأم ويُوضبط الحجم الى 350 ml في خلية الجهاز.

3.II. الطريقة الإلكتروكيميائية

تم إجراء القياسات الكهروكيميائية باستخدام جهاز(Potentionstat- Galvanostat) من نوع (PGZ 301) يتصل الجهاز بكمبيوتر مزود ببرنامج VoltaMaster4 وبخلية زجاجية من نوع (Pyrex) ذات شكل اسطواني حجمها 500 ml بها فتحات تسمح لنا بادخال الالكترودات الثلاثة التالية :

الالكترود المساعد: مكون من معدن البلاتين؛ مساحته $1cm^2$ يضمن مرور التيارالكهربائي.

الكترود المرجعي : عبارة عن الكترود من الكالومال المشبع ب KCl؛ يتحمل درجة حرارة أقصاها 60C°.

إلكترود العمل : عبارة عن قطعة إسطوانية الشكل من الفولاذ الكربوني XC52 تثبت على حامل من التفلون؛ مساحة سطحها $1cm^2$.

بعد ضبط كل الشروط التجريبية الموالية على جهاز الكمبيوتروالتي تم تحديدها بعد اجراء عدة تجارب لاستنباط الشروط المثلى لحالة الكترود العمل والوسط المحيط به في تجاربنا؛ يحضر الكترود العمل ويثبت في مكانه ثم يسكب المحلول المحضر داخل الخلية، عند انطلاق التجربة يبدأ الجهاز برسم منحنى الاستقرارية بعد رسم منحنى الكمون تابع للزمن للدارة المفتوحة E=f(t) بعدها يرسم منحنى الاستقطابية i=f(t) ومنه نحصل على منحنىTafel log/i/=f(E).

الشروط التجريبية المطبقة:

سرعة المسح : 30 mV/min.

مدة غمر العينة : يتم الغمر مدة 40 min وتعتبر مدة كافية للحصول على استقرار مرضي للجهد الحر أي جهد الكترود العمل بالنسبة لالكترود المرجع.

المجال المختار: من خلال التجارب التي قمنا بها تبين لنا المجال المناسب هو المجال [800- الى غاية 200 mv-].

وعند إجراء تجربة الممانعة فإننا نغمر الإلكترود في المحلول الإلكتروليتي لمدة 30min؛ وندرج قيمة كمون التاكل للوسط الحمضي المتحصل عليه من منحنيات تافال. عند انطلاق التجربة يبدأ الجهازبرسم منحنى E=f(t) ثم منحنى نيكويست - $Z_{im}=f(Z_{Re})$.

تم إجراء قياسات التحليل الطيفي للممانعة الكهروكيميائية (EIS) عند كمون التآكل 480-mv (E_{corr})، في مجال تردد من 100 KHz إلى 10mHz بتذبذب إشارة سعته 10mV، عند درجة حرارة الغرفة 23-24°C.

تُحدد سرعة التآكل بوحدة (mm/year) انطلاقا من شدة تيار التآكل (i_{corr})، الكثافة (D) والوزن المكافئ (M) حسب المعادلة التالية:

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021

ISSN: 2588-1760

$$V_{corr}(mm/year) = \frac{i_{corr}(A/cm^2) \times M_{(g)}}{D\ (g/cm^2)} \times 3270 \ldots\ldots\ldots\ldots (1)$$

لدينا

3270 = 0.01. [1 year (inseconds) / 96497.8]

96497.8 = 1 Faraday in Coulombs

تم الحصول على قيمR ٪ وIE ٪ من بيانات i_{corr} وRp باستخدام المعادلات أدناه [24-25] :

$$R\% = \left(1 - \frac{V_{corr}}{V^0_{corr}}\right) \times 100 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (2)$$

$$IE\%_{icorr} = \left(1 - \frac{i_{corr}}{i^0_{corr}}\right) \times 100 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (3)$$

$$IE\%_{Rp} = \left(1 - \frac{R^0_p}{R_p}\right) \times 100 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (4)$$

حيث i^0_{corr} و R^0_p هما كثافة تيار التآكل ومقاومة الاستقطاب على التوالي مقاسة في غياب المثبط، و i_{corr} وRp هي نفس المتغيرات السابقة مقاسة في وجود المثبطات. النتائج التي تم الحصول عليها مدونة في الجدول 2.

تم استخدام قيم R_{ct} وC_{dl} لحساب نسبة IE٪، حسب المعادلتين (5) و(6) [26-27].

$$IE\%_{Rct} = \left(1 - \frac{R^0_{ct}}{R_{ct}}\right) \times 100 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (5)$$

$$IE\%_{cdl} = \left(1 - \frac{C^0_{dl}}{C_{dl}}\right) \times 100 \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (6)$$

حيث R^0_{ct} و C^0_{dl} وRct و C_{dl} هي مقاومة نقل الشحنة وسعة المكثفة أي الطبقة المضاعفة للمحلول/سطح مقاسة في غياب وفي وجود مستخلصات نباتية (المثبطات)على التوالي.

سعة الطبقة المضاعفة (C_{dl})وتحسب من التردد الذي يكون فيه المكون التخيلي للممانعة هو الحد الأقصى (Z_{im} (max - وفق المعادلة(7):

$$C_{dl} = \frac{1}{2.\pi.R_{ct}\ .\ f_{max}} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots (7)$$

من أجل قيمة C_{dl} ذات السعة المضاعفة103.4 $\mu F.cm^{-2}$ لالكترود العمل تحسب f_{max} من المعادلة التالية:

$$f_{max} = f_{-iz_{max}} = \frac{1}{2\pi C_{dl} R_{ct}}$$

حيث f_{max} هي قيمة التردد الجزء التخيلي للقيمة القصوى للممانعة.

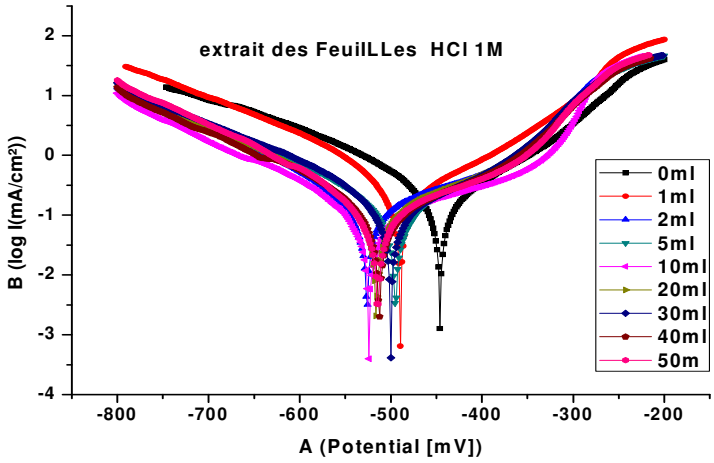
III. النتائج ومناقشتها:

1.III. طريقة الإستقطاب:

انطلاقا من منحنى Tafel log/i/=f(E) نستخرج قيم مهمة تتمثل في : المقاومة الانتقال الشحني R_P وتيار التآكل i_{corr} وميل المماس للفرع الأنودي الكاتودي β_a وβ_C على التوالي وسرعة التآكل V_{corr}، وكمون التآكل E_{corr} المدونة في الجدول2. وقد تحصلنا على المنحنيات الممثلة في الشكل(1):

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021

ISSN: 2588-1760

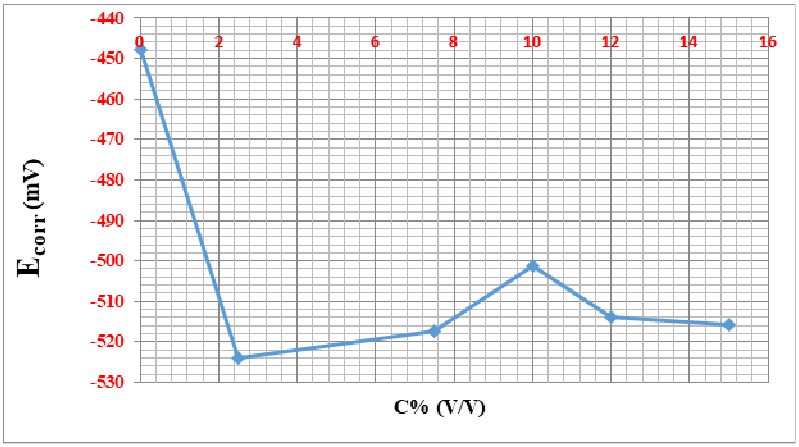


الشكل (1): منحنيات تافال المجمعة لتراكيز مستخلص الأوراق في وسط محلولHCl.

الجدول 2: قيم تافال لمستخلص الأوراق في وسط حمض HCl.

HCl 1M	C% (V/V)	Rp (ohm.cm^2)	IE% (Rp)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm^2)	IE% (i_{corr})	V_{corr} (mm/an)	R%	β_a mv	β_c mv
0 ml	**0**	**124.67**	**0**	**-447.8**	**116.469**		**1.362**		**96.8**	**-78**
10 ml	**2.5**	**309.12**	**59.669**	**-524**	**36.758**	**68.440**	**0.429**	**68.436**	**84.9**	**-95**
30 ml	**7.5**	**222.76**	**44.034**	**-517.4**	**36.187**	**68.929**	**0.423**	**68.928**	**89.7**	**-85**
40 ml	**10**	**201.54**	**38.141**	**-501.1**	**29.199**	**74.930**	**0.341**	**74.927**	**68.5**	**-59**
50 ml	**12**	**242.55**	**48.600**	**-514**	**35.197**	**69.779**	**0.311**	**77.122**	**69.4**	**-86**
60 ml	**15**	**244.24**	**48.956**	**-515.8**	**27.686**	**76.229**	**0.300**	**77.953**	**74.5**	**-65**

انطلاقا من منحيات الشكل 1 ونتائج الجدول 2 نلا حظ إزدياد كفاءة التثبيط مع زيادة تركيز مستخلص الأوراق، حيث سجلت أعلى نسبة تثبيط 77.95٪ عند أعلى تركيز للمثبط الأخضر.من خلال منحنيات Tafel أعلاه نلاحظ أن التثبيط كان كاتودي وهوما يؤكده ويوضحه المنحني في الشكل 2:

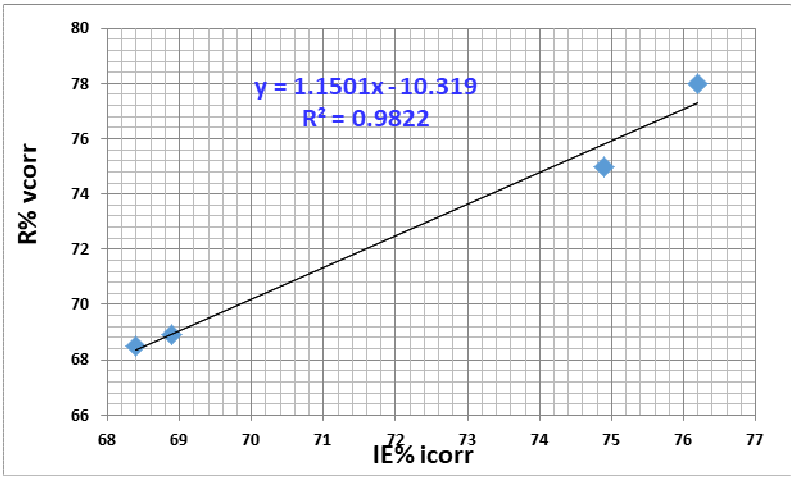


الشكل 2: منحني تتابع تراكيز مستخلص الأوراق كدالة لكمون التآكل.

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021

ISSN: 2588-1760

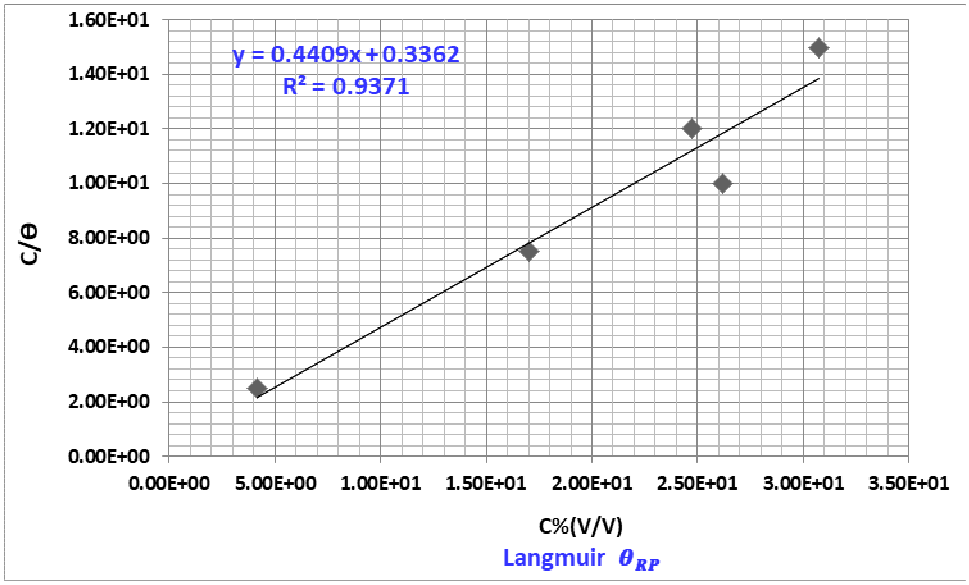
نلاحظ من الرسم البياني في الشكل 2 بان المركبات في المستخلص تعمل على تثبيط المراكز الكاتودية أي انها إزاحة كاتودية مقارنة بالالكترود في الوسط الاكال بدون مثبط.



الشكل 3: دراسة إرتباط كفاءة التثبيط المحسوبة من التيار والمحسوبة من سرعة التآكل.

من خلال بيان الشكل 3 نلاحظ ارتباط خطي قوي بين كفاءة التثبيط المحسوبة من التيار ومن سرعة التآكل ويتضح ذلك في قيمة R^2 المحصل عليها والتي تقارب الوحدة. وهو اثبات للمعادلة (1) المدرجة في برنامج ضبط وادخال الشروط وتحليل البيانات **VoltaMaster4** بهدف الحصول على سرعة التثبيط والتاكل بوحدة **mm/year** ذات الأهمية البالغة في المجال الصناعي.

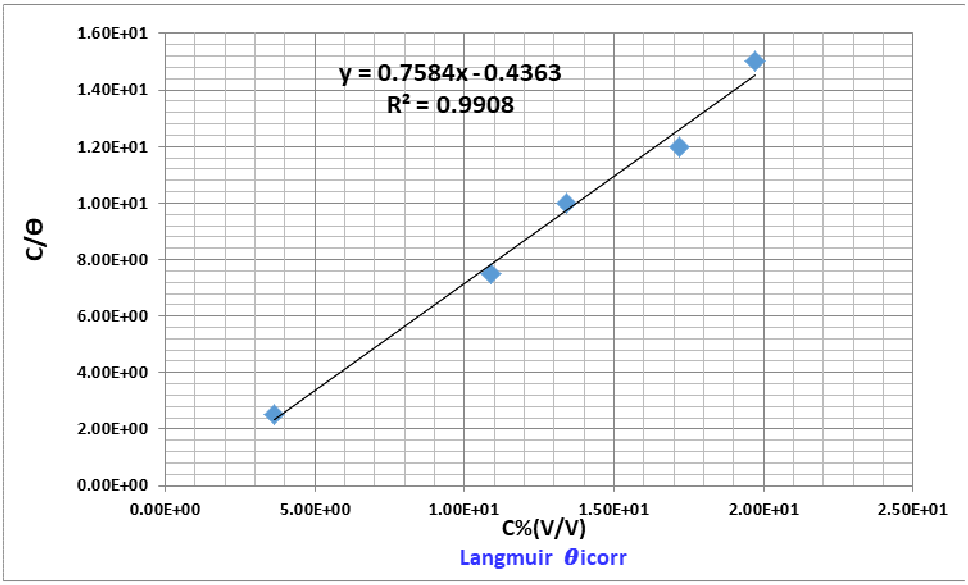
- **منحنيات إيزوتارم Langumuirللإمتزاز لمستخلص الاأوراق في وسطHCl :**



الشكل 4: منحنيات إيزوتارم الإدمصاصΘ_{Rp} لمستخلص الأورق في وسط محلول HCl

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021

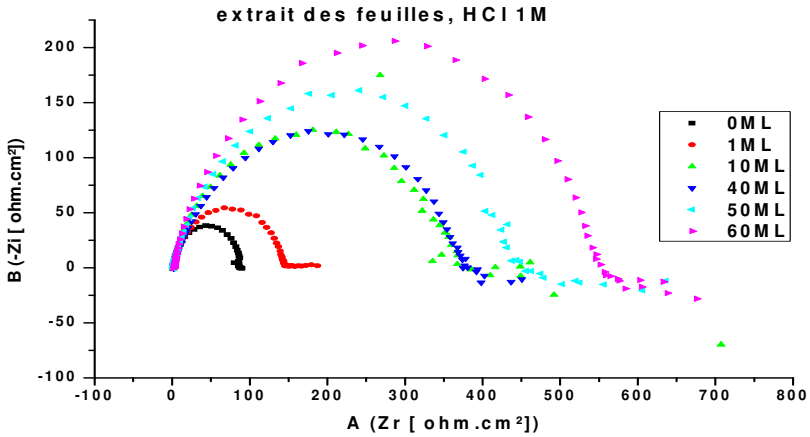
ISSN: 2588-1760



الشكل 5: منحنى إزوتارم الإدمصاص Θ_{icorr} لمستخلص الأوراق في وسط محلول HCl

انطلاقا من الشكلين (4 و5) اعطت النتائج إرتباط خطي قوي في امتزاز لانغمير وهذا ما تشير اليه قيمتي R^2 التاليتين (0.9908،0.9371) على الترتيب ؛ نلاحظ ان كلا القيمتين تقارب الواحد مما يدل على إمتزاز المستلخص المدروس على سطح المعدن وفق نموذج إزوتارم لانغمير، ويفسر هذا الإمتزاز باحتواء المستخلص على مركبات عضوية لها ذرات قطبية أزوتية وكذا أُكسيجينية أو روابط π تساهم في إدصاص المستخلص على سطح المعدن عن طريق التآثر المتبادل، مشكلا طبقة أُحادية واقية [28-29].

2.III. مطيافية الممانعة الالكترو كميائية:



الشكل6: منحنى Nyquist لمستخلص الأوراق في وسط محلول HCl

الجدول 6: قيم Nyquist لمستخلص الأوراق في وسط محلول HCl

HCl 1M	C% (V/V)	R_s (ohm.cm^2)	R_{Ct} (ohm.cm^2)	IE_{Rct}%	C_{dl} (µF/cm^2)	IE_{Cdl}%	f_{max} (Hz)	Depletion angle (°)
0	1	1.62	87.9		0.2281		7941.933	
10ml	2.5	1.286	354.5	75.205	0.0709	68.908	6333.669	-9.69
30ml	7.5	2.00	560.9	84.329	0.0567	75.125	5003.404	-10.8

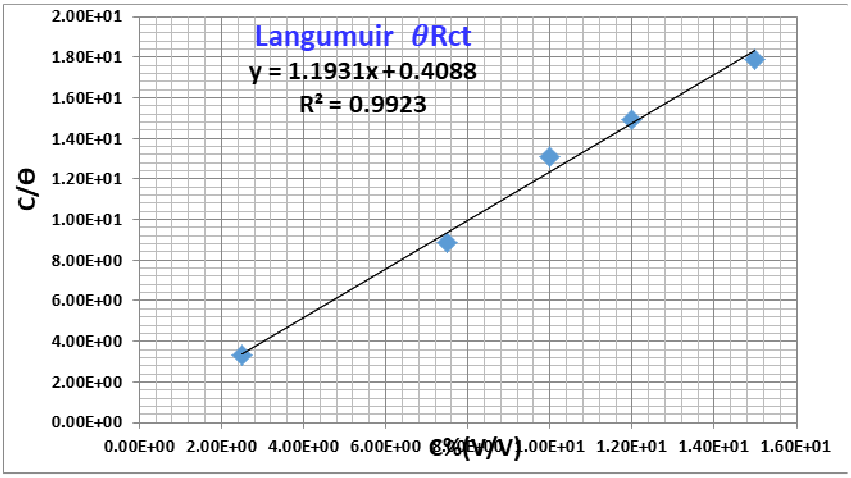
Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021

ISSN: 2588-1760

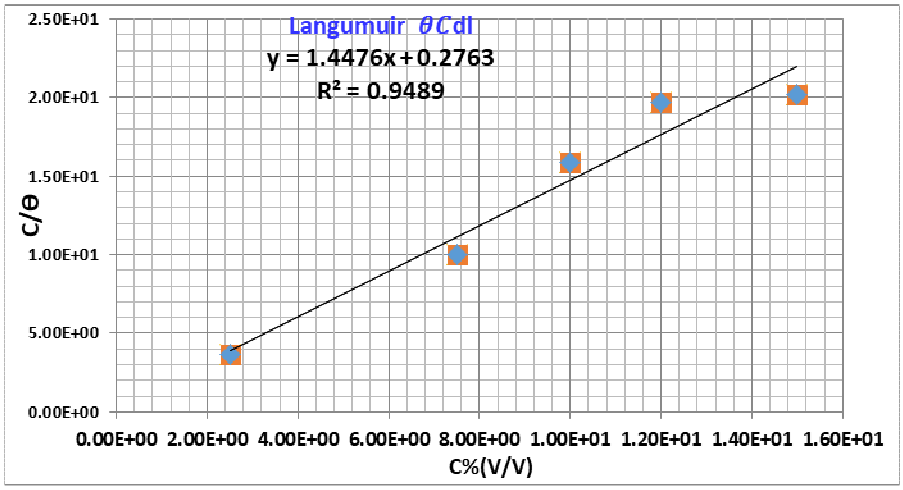
40ml	10	1.511	376.5	76.653	0.0845	62.942	5003.392	-11.4
50ml	12.5	1.645	445.4	80.265	0.0893	60.842	4002.593	-9.27
60ml	15	1.563	545.1	83.875	0.0583	74.406	5003.802	-8.11

من خلال منحنيات (Nyquist) الممثلة في الشكل 6 نلاحظ ان أنصاف أقطار الدوائر تزداد بزيادة تراكيز المثبط ويفسر هذا بتشكيل طبقة واقية على سطح الفولاذ. هذه المنحنيات لها شكل متشابه في جميع التراكيز المختبرة مما يشير من الناحية العملية لعدم وجود تغيير في الية التآكل والتثبيط.

- **إيزو تارم الإدمصاص لمستخلص الأوراق في وسط محلول HCl**



الشكل 7: منحنى إيزوتارم الإدمصاص Θ Rct لمستخلص الأوراق في وسط محلول HCl



الشكل 8: منحنى إيزوتارم ΘC_{dl} لمستخلص الأوراق في وسط محلول HCl

انطلاقا من الشكلين (7،8) أعطت النتائج إرتباط خطي قوي في إمتزاز لانغمير وهذا ما تشير اليه قيمتي R^2 التاليتين (0.95،0.99) على الترتيب ؛ نلاحظ أن كلا القيمتين تقارب الوحدة مما يدل على أن إمتزاز المستلخص المدروس على سطح المعدن يخضع لإزوتارم لانغمير مشكلا طبقة أُحادية واقية.

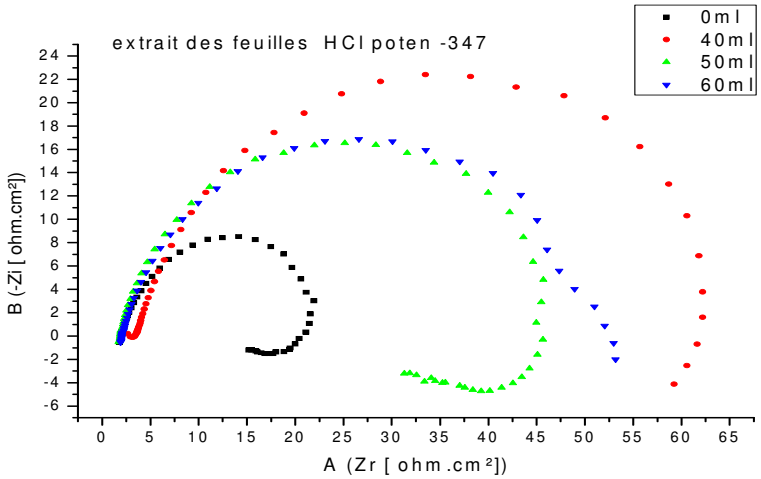
Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021

ISSN: 2588-1760

3.III.دراسة تاثير الكمون في الممانعة

وفقا للنتائج المحصل عليها من طريقة الاستقطاب والتي بينت بان المثبط كاتودي، تمت دراسة تاثير الكمون في الإزاحة الكاتودية والأنودية على سلوك المستخلص وتترجم النتائج في الشكلين 9 و10 على الترتيب[34].

- **عند الكمون 347 mV- في وسط محلول HCl:**



الشكل 9: منحنى EIS لمستخلص الأوراق عند كمون347 mV- في وسط محلول HCl

من تحليل منحنيات الشكل 9 تم حساب واستنتاج قيم الممانعة لمستخلص لأوراق عند كمون347 mV- في وسط محلولHCl والمدونة في الجدول 4

الجدول4 نتائج EIS لمستخلص الأوراق عند كمون347 mv- في وسط محلول HCl

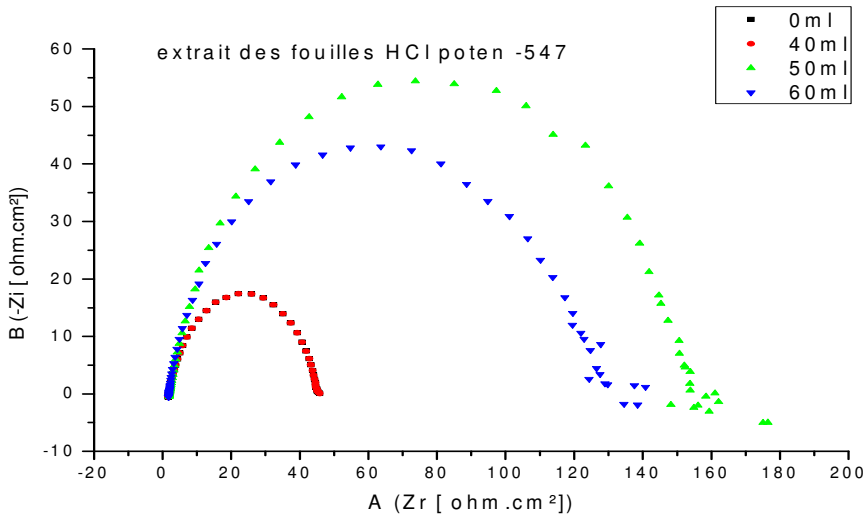
feuille HCl1M	C% (V/V)	R_s (ohm.cm^2)	R_{Ct} (ohm.cm^2)	IE_{Rct}%	C_{dl} (µF/cm^2)	IE_{Cdl}%	f_{max} (Hz)	Depletion angle (°)
0	**0**	**2.028**	**21.46**		**74.13**		**100.095**	**-6.93**
40	**0.1**	**3.432**	**62.98**	**65.925**	**79.85**	**-7.716**	**31.663**	**-9.21**
50	**0.125**	**1.779**	**46.79**	**54.135**	**85.03**	**-14.703**	**40.023**	**-9.03**
60	**0.15**	**1.971**	**49.47**	**56.620**	**101**	**-36.247**	**31.869**	**-10**

من خلال الجدول أعلاه ومن خلال منحنيات EIS في الوسط HCl عند الكمون **347 mV-** نلاحظ أن سلوك المثبطات تغير بتغير الكمون فمنها من أصبح سلوكها متذبذب بين المحفز والمثبط ومنها من أصبح سلوكها محفز على التآكل ومنها من كانت مثبطة وبقيت مثبطة ويتجلى ذلك في قيم مردود التثبيط السالبة المحسوبة من إعتماد قيم سعة المكثفة C_{dl}.

- **دراسة الممانعة عند الكمون547mV- في وسط محلول HCl:**

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021

ISSN: 2588-1760



الشكل 10: منحنى EIS لمستخلص الالأوراق الكمون 547.7 mV- في وسط محلولHCl

الجدول 5نتائج Nyquist لمستخلص لأوراق في وسط محلول HCl عند كمون 547 mV-

feuille HCl1M	C% (V/V)	R_s (ohm.cm^2)	R_{Ct} (ohm.cm^2)	IE_{Rct}%	C_{dl} (µF/cm^2)	IE_{Cdl}%	f_{max} (Hz)	Depletion angle (°)
	1	1,886	43,21		116,3		31,686	6313,027
40	0,1	3,027	183,3	76,426	86,79	25,374	10,009	-8,16
50	0,125	1,868	84,76	49,020	84,74	27,136	22,169	-8,23
60	0,15	1,87	150,2	71,231	84,76	27,119	12,507	-8,22

من خلال النتائج المتحصل عليها من الشكل 10 والجدول5 نلاحظ ان المثبطات لم يتغير سلوكها بتغير الكمون في الجهة الأنودية الا اننا نسجل نقص واضح في قيمة الفاعلية التثبيطية.

IV. خلاصة عامة:

على ضوء النتائج المحصل عليها توصلنا الى مايلي :

- مستخلص مخلفات نبات القطن يعتبر مثبط جيد للتآكل من النوع الكاثودي الفولاذ الكربوني في الوسط الحمضي حيث تزداد كفاءة التثبيط مع تركيز المثبط ؛ سجل أكبر مردود تثبيط في أكبر تركيز 15% يقدرب 78% في طريقة الإستقطاب و84% في طريقة الممانعة الإلكتروكيميائية.
- امتزاز المواد الفعالة على سطح المعدن يخضع لإيزوتارم لانغمير بتشكيل طبقة وحيدة على سطح المعدن وحجزها على أغلب المراكز الفعالة الكاتودية.
- ان دراسة تاثير الكمون المطبق في الممانعة بالإزاحة بـ 100mV في الجهتين اعطى تغير في سلوك المستخلص في الجهة الكاتودية والتي توافيق نوع المثبط للمستخلص، وفي الجهة الانودية لم يتغير سلوك المثبط مع تسجيل نقص في القدرة التثبيطة.

V. شُكر وتقدير

يتقدم المؤلفون بالشكر لوزارة التعليم العالي والبحث العلمي الجزائرية على دعمهم وتوفير التسهيلات اللازمة لإجراء هذا البحث.

VI. المراجع

[1] D. Senthil vadivu, R. Saratha, R. Vasantha jothi, *Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid medium using plant extracts – a succinct review, International Journal of Science, Engineering and Technology Research (IJSETR),vo lume 5, Issue 12, December 2016*

[2] Amira E.Ali 1, Gamila E. Badr 1, Abd El-Aziz S. Fouda, *Citrus sinensis Extract as a Green Inhibitor for the Corrosion of Carbon Steel in Sulphuric Acid Solution, Biointerface Research in Applied Chemistry, Volume 11, Issue 6, 2021, 14007– 14020.*

[3] د .خالد عثمان شرف، *دراسة سلوك تآكل الفولاذ الكربوني في الأوساط المائية، مجلة جامعة دمشق للعلوم الهندسية،2012، المجلد الثامن والعشرون، العدد الأول،381-396.*

[4] Oumelkheir Rahim, Khaled Mansouri and Lakhdar Sekhri. *Electrochemical Study on Corrosion Inhibition of Iron by Synthesized Butyl Triphenylphosphonium. IJMER ISSN: 2249–6645; Vol. 6, Iss. 8, 2016; 43. www.ijmer.com*

[5] O. Rahim, A. Ben Chenna, T. Zaiz, K. Chaouch et T. Lanez. *Evaluation de l'efficacité inhibitrice de trois dérivés ferrocèniques vis-à-vis de la corrosion de l'acier XC70 par la spectroscopie d'impudence électrochimique. RSFA, 2011, volume 3N°. 2, 85-98. http://rsfa.lanezt.com*

[6] O. Rahim., K. Chaouche., T. Lanez. *Pouvoir inhibiteur de la corrosion aqueuse par quelques amines ferrocèniques. Annales des Sciences et Technologie. 2013, vol.5, N°1. http://revues.univ-ouargla*

[7] Oumelkheir Rahim, Khaled Mansouri and Lakhdar Sekhri. *Electrochemical Study on Corrosion Inhibition of Iron by Synthesized Butyl Triphenylphosphonium. IJMER ISSN: 2249–6645. Vol. 6, Iss. 8. 2016, 43. www.ijmer.com*

[8] Khaled Mansouri, Lakhdar Sekhri, Oumelkheir Rahim and Ahmed Tabchouche. *A Comparative Electrochemical Study on Corrosion Inhibition of Iron by Synthesized Tetraphenyl Phosphonuim Iodide in Acid Media. Orient. J. Chem., Vol. 32(4), 2015-2025.*

[9] Mai Mostafa A. Hassan Shanab, *Electrochemical and Computational Studies of Aripiprazole as a Novel Eco-friendly Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Aqueous Environment, International Journal of electrochemical science (Int. J. Electrochem. Sci.), 16 (2021) Article Number: 211032, doi: 10.20964/2021. 10. 32, pp1-22.*

[10] Wenguang Zeng, Yanyan Xu, Pengli Ge, Wenwen Xiao, Qingshan Liu, Zhengyuan Gao, Yongbo Yan. *Ipomoea batatas leaves extract as a green corrosion inhibitor for Q235 steel in HCl solution, International Journal of electrochemical science (Int. J. Electrochem. Sci.), 16 (2021) Article Number: 211031, doi: 10.20964/2021.10.40, pp1-15*

[11] D. Mahalakshmi, C. B. N. Unnisa, V. Hemapriya, E. P. Subramaniam, S. M. Roopan, S.Chitra, I.- M. Chung, S.-H. Kim, M. Prabakaran, *Anticorrosive potential of ethanol extract of Delonix elata for mild steel in 0.5 M H_2SO_4 – a green approach, Bulgarian Chemical Communications, 2015 Volume 51, Issue 1, pp. 31 – 37.*

[12] Demet ÖZKIR, Tülay EZER. *Anew Inhibitor Approach to the Corrosion of Mild Steel in Acidic Solution with Long-Term Impedance Tests: A New Application Area for Hypnum cupressiforme (Bryophyta), Anatolian Bryology Anadolu Briyoloji Dergisi Research Article, 2020, pp119-128*

[13] Aphouet A. Koffi, Srinivasan Muralidharan, Albert Trokourey. *Corrosion inhibition of carbon steel using extract of Mussaendaerythrophylla leaves: interfacial action mode in sulfuric acid medium, J. Soc. Ouest-Afr. Chim., 2015040 ; 31- 40.*

[14] Taissa F. Souza, Mariana Magalhães, Vanessa V. Torres and ElianeD'Elia. *"Inhibitory Action of Ilex paraguariensis Extracts on the Corrosion of Carbon Steel in HCl Solution", international journal of electrochemical science, 2015, 10, p22- 33.*

[15] C.O. Akalezi, C.E. Ogukwe, E.A. Ejele and E.E. Oguzie. *(2016), "Mild steel protection in acidic media using Mucunaprurienssseed extract", Int. J. Corros. Scale Inhib, 2016, 5(2), 132–146.*

[16] Karim H. Hassan, Anees A. Khadom, Noor H. Kurshed. *"Citrus aurantium leaves extracts as a sustainable corrosion inhibitor of mild steel in sulfuric acid", South African Journal of Chemical Engineering, 2016, 22, p 1-5.*

[17] A. Batah, A. Anejjar, M. Belkhaouda, L. Bammou, R. Salghi, L. Bazzi, B. Mamouti, A. Chetouani. *"Electrochemical and thermodynamic study of the inhibitory efficacy of methanol extract of rind and leaves of*

grapefruit plant on the corrosion of carbon steel in an acidic medium", Moroccan Journal of Chemistry, 2017,5(3), 404- 416.

[18] A. S. Fouda, A. S. Abousalem, G. Y. EL-Ewady. *(2017), "Mitigation of corrosion of carbon steel in acidic solutions using an aqueous extract of Tiliacordata as green corrosion inhibitor, "Int J Ind Chem, 2017, 8, 61–73.*

[19] L.E. Yahaya, S.O. Aroyeun, S.O. Ogunwolu., C.O. Jayeola. And R.O. *"Green and Black Tea (Camellia sinensis) Extracts as Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acid Medium Igbinadolor", World Applied Sciences Journal, 2017, 35(6), 985-992.*

[20] YujieQiang, Shengtao Zhang, Bochuan Tan, Shijin Chen. *"Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution", Corrosion Science, 2018, 133, 6-16.*

[21] R. Fdil, M. Tourabi, S. Derhali, A. Mouzdahir, k. Sraidi, C. Jama , A.Zarrouk, F. Bentiss. *"Evaluation of alkaloids extract of Retamamonosperma (L.) Boiss. stems as a green corrosion inhibitor for carbon steel in pickling acidic medium by means of gravimetric, AC impedance and surface studies ", Journal of Materials and Environmental Sciences, 2018, 9(1), 358- 369.*

[22] Qihui Wang, Bochuan Tan, HebinBao, YutingXie, YixuanMou, Pengcheng Li Dabiao Chen, Yanwei Shi, Xueming Li, Wenjing Yang. *"Evaluation of Ficustikoua leaves extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in HCl media", Bioelectrochemistry, 2019,128, 49-55.*

[23] J.O. Madu, C. Ifeakachukwu, U. Okorodudu, F.V. Adams, I.V.Joseph. *"Corrosion Inhibition Efficiency of TerminaliaCatappaLeaves Extracts on Stainless Steel in Hydrochloric Acid", Journal of Physics: Conference Series 2019, 1-12.*

[24] Nkem B. Iroha and Akens Hamilton-Amachree. *"Inhibition and adsorption of oil extract of Balanitesaegyptiacaseeds on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid environment", An International scientific journal , 2019, 126, 183- 197.*

[25] Moha Afrokh, Said Baroud, Mohamed Rbaa, IssamSadki, AbdelhakimHatimi, SaidaTahrouch, Mohamed Tabyaoui, Abdellah Guenbour, Ismail Warad and AbdelkaderZarrouk. *" CystoseiraGibraltaricaExtract as an Environmentally Sustainable Corrosion Inhibitor for Carbon steel in 1.0 M HCl Medium", Anal. Bioanal. Electrochem. 2020, 12(2), 193-207.*

[26] Messaouda Allaoui, Oumelkheir Rahim and Lakhdar Sekhri. *Electrochemical Study on Corrosion Inhibition of Iron in acidic medium by Moringaoleifera extract, Oriental journal of chemistry, 2017, 33 (2), 637-646.*

[27] Messaouda Allaoui, Noureddine Gherraf, Oumelkheir Rahim, Elyacout Chebouat and Messaoud Gouamid. *Corrosion Inhibition of Carbon Steel in 1M HCl Medium Using n-Butanol Extract of Traganumnudatum Del,International Journal of Applied Engineering Research, 2017, 12(17), 6769-6777.*

[28] S. Manimegalai, and P. Manjula, Thermodynamic and Adsorption studies for corrosion Inhibition of Mild steel in Aqueous Media by *Sargasam swartzii (Brown algae)*, *J. Mater. Environ. Sci. 2015, 6 (6), 1629-1637.*

[29] Joseph Tagbo Nwabanne, Vincent Nwoye Okafor, Adsorption and Thermodynamics Study of the Inhibition of Corrosion of Mild Steel in H2SO4 Medium Using *Vernonia amygdalina*, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, *2012, 11, 885-890.*

[30] kewale A. O., Olaitan A. *The Use of Rubber leaf Extract as a Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Solution, International Journal of Materials and Chemistry, 2017, 7(1), 5-13.*

[31] H.G. Chaudhari and R.T. Vashi. *The study of henna leaves extract as green corrosion inhibitor for mild steel in acetic acid, J FundamAppl Sci. 2016, 8(2), 280-296.*

[32] Ibtissem Bellaoueur, Messaouda Allaoui, Ali Lounas, Oumelkheir Rahim, Noureddine Gherraf and Ibrahim Alabid. *Kinetic and Electrochemical Corrosion Inspection of Carbon Steel X70 in 1M HCl Solution by Seneciohoggariensis Extract as an Eco-Friendly Inhibitor, International Journal of Chemical and Biochemical Sciences, 2020, 17, 39-51.*

[33] Soumaia Chihi, Oumelkheir Rahim and Ali Douadi. *The Inhibitory Action of The Aqueous Extract of Moltkia Ciliata as an Overproduct on the Corrosion of Carbon Steel in a Solution of 0.1n HCl. Fresenius*

Environmental Bulletin, Volume 30–No.04A / 2021 pages 4118-4129, https://www.prt parlar.de/download_feb_2021/

[34] Oumelkheir Rahim, Messaouda Allaoui, Manel Zaoui, Ibtissem Bellaoueur, Sourya Gtas & Samira Belachi. *Inhibition and Adsorption of Flowers Extract of Rumex vesicarius on the Corrosion of Carbon Steel in 1N HCl Solution. Fresenius Environmental Bulletin, Volume 30– N°. 11A/2021 pages 12157-12168, https://www.prt-parlar.de/download_feb_2021/*

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

EFFECT OF BOTH DIP-COATING SPEED AND ALUMINIUM DOPING ON OPTICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF DIP COATED ZNO FILMS

Salima Benkara

MCA, Laboratory of Active Components and Materials, Larbi Ben M'hidi University, Oum El Bouaghi, Algeria. e-mail: sali_benkara@yahoo.fr

Nassima Seghairi

MCB, Laboratory of Active Components and Materials, Larbi Ben M'hidi University, Oum El Bouaghi, Algeria e-mail: nassima.seghairi@yahoo.fr

Seddik Bouabida

Doctorant, Laboratory of Active Components and Materials, Larbi Ben M'hidi University, Oum El Bouaghi, Algeria. e-mail: seddikbou@yahoo.fr

Houda Ghamri

Pr, Laboratory of Physico and Chemical Studies Materials (LEPCM),Faculty of Materials Science, University Batna1, Batna, Algeria. e-mail: ghamri_houda@yahoo.fr

Abstract:
In this work, we have prepared thin films of undoped and aluminum doped zinc oxide by chemical "sol-gel" "Dip Coating". Using zinc acetate as a precursor, aluminum as a dopant and ethanol as a solvent. The films are deposited at tree different dip coating speeds: 100 mm/min, 50 mm/min and 20 mm/min. The results of the XRD show the high crystallinity of the hexagonal Würtzite nanoparticles. The particle size of pure ZnO and doped with 0.5% and 2% Al are respectively: 21.66 nm; 20.01 nm and 19.74 nm. UV-Visible analysis shows that ZnO layers give the best visible transmission when the transmittance is (> 90%). The values of the optical gap vary between 3.18 to 3.32 eV.
Analysis of pure zinc oxide by AFM indicates that the layers are homogeneous with a granular structure. The RMS value of the sample is 43.1 nm. Analysis by optical microscopy shows that the surfaces are smooth, homogeneous and pores.

Key words: Sol-gel; Dip-coating; ZnO, Al doping, structural properties.

Introduction:

The propperties of ZnO films are known to be enhanced by the addition of doping. Dopants usually have bigger or slighter valence electrons with Zn^{+2}, and have a similar ionic radius. The ZnO doped with Al is known to affect the properties of ZnO. M. Chitra et al. [1] have prepared Al doped ZnO powders by sol gel method, and observed that Al doping significantly reduces the crystallite size, also affects the intensity ratio of crystal planes, and increases the band gap for Al doped ZnO samples.
The same work reported by W. KHAN et al. [2] and confirmed the feasibility of incorporation of Al ion in ZnO nanoparticuls implies the ability to control the energy band gap of the material.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

M. Hjiri et al. [3] observed a change in electrical characteristics of the ZnO particles after the addition of Al, and improved CO gas sensitivity than the undoped ZnO.
Different techniques have been developed to deposite ZnO thin films, sol gel method has many advantages over other methods [4-5], such as easy availability of very simple and low-cost equipment, powders with different morphologies and particles of nanometre size can be controlled easily by adjusting the experiment conditions, among them, the withdrawal or dip coating speed, which has an important role in this procedure. Some studies have reported the effect of withdrawal speed on structural, morphological and optical properties of thin films [6-8]. However, in the present study we focus on synthesis of ZnO nanofilms by sol gel dip coating method. The films were deposited at different withdrawal speeds using differennt concentartion of Al. The effect of Al doping and dip coating speed on structural, morphological and optical properties are investigeted in this paper.

Materials and methods:

ZnO films are deposited by sol-gel dip-coating technique, using zinc acetate ($Zn(CH_3COO)_2$) as precursor and aluminium chlorure ($AlCl_3$) as dopant source. 0,009 mol of zinc acetate was dislved in 30 ml of absolate ethanol and monoethanolamine (MEA). The molar ratio of MEA to zinc acetate was maintained at 1.0. Doping was obtained by adding a aluminium chloride to the precursor with different concentrations: 0%; 0,5%; 1%; 2% and 4%. The mixture was stirred at 70 °C for 2 h until a transparent solution was obtained, and left for aging for 36 h.
The thin films were deposited on glass substrates which they were chemically cleaned by acetone, ethanol and distilled water for 15 min, by dip-coating technique with different withdrawal speed: 100 mm/min; 50 mm/min and 20 mm/min. Films were dried in air for ten minutes. The procedure was repeated several times to increase the thickness . The films were then annealed for 1 h in air at 500 °C.

The crystallinity of the ZnO thin films was characterized by using the X-ray diffractometer (ARL) Equinox 100, with CuKα radiation (Cu K_α = 0.15406).
The surface morphology of the films was observed with a optical microscope (OM) euromex CMEX5000 (ME2660 and 2665) and atomic force microscope (AFM) (BRUKER, A100-AFM, Crisel Instruments, Rome, Italy). For optical properties analysis, werre measured using Jasko V-750 visible spectrophotometer (JASCO International Co. Ltd., Tokyo, Japan).

Results and discussions:

Structural characterization

Figure 1 shows the X-ray diffraction spectra of pure thin films ZnO and doped with aluminium. The diffracted peaks have been detected using standard ZnO cards and situated at 2θ=31.68110°; 34.35960°; 36.17690°; 47.48350°; 56.5269^0; 62.8115^0 and 67.9130^0 correspond to (100), (002), (101), (102), (110), (103) and (112) planes. This laters reaveled that all deposited films have a polycrystalline wurtzite hexagonal structure [9].

It can be observed that increasing the doping percentage, the intensity of (0 0 2) increases which confirmed the improvement in preferential orientation growth along (0 0 2) direction.
By against the peak intensity of (100) and (101) plans decreases until becomes unobserved. This suggests that Al doping affects the growth mode of ZnO films.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

The same behaviore is obseved by Wang et al [10]. The enhancement of (002) diffraction peack to the preferential plane is due according to Banerjee et al. [11] to the disturbance of the charge neutrality of (002) planes induced by substitution of Zn^{2+} by Al^{3+} ions.

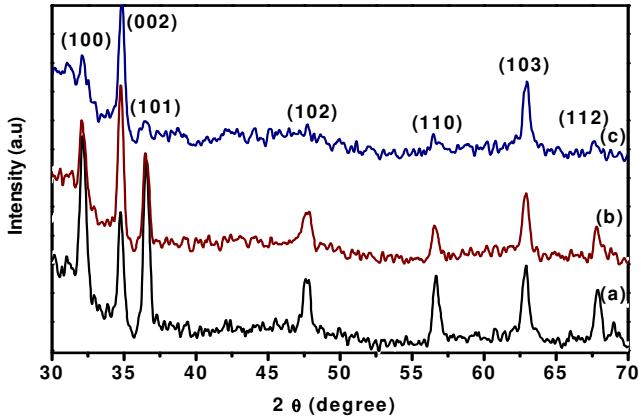


Fig1. XRD spectra of ZnO thin films at different Al concentration (a) 0 % Al; (b) 0,5 % Al and (c) 2 % Al.

The size of the crystallites calculated from the Debye-Scherrer formula [12] of undoped ZnO and doped with 0.5% and 2% Al are respectively: 21.66 nm; 20.01 nm and 19.74 nm.

Figure 2 shows XRD spectra of 0,5% Al doped ZnO thin films prepared at different withdrawal speed.

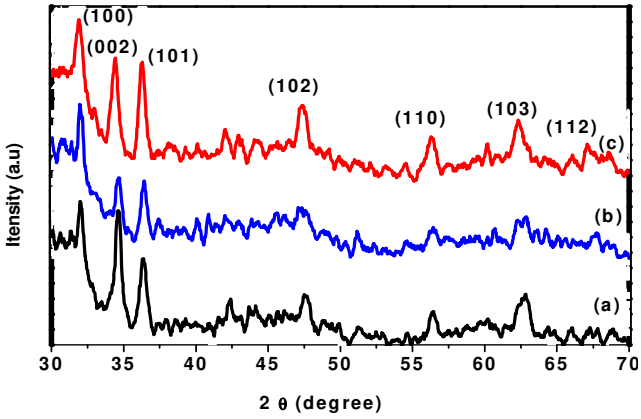


Fig2. XRD pattern of 0,5% Al doped ZnO thin films at different withdrawal speed, (a) at 100 mm/min, (b) 50 mm/min, (c) 20 mm/min.

The diffracted peaks were identified using the JCPDS 36-1451 map indicating that all the films deposited have a hexagonal polycrystalline Würtzite structure.
The size of the crystallites calculated from the Debye-Scherrer formula is: 29.38 nm; 20.32 nm and 15.78 nm respectively correspond to the withdrawal speed: 100 mm / min; 50 mm / min and 20 mm / min. As a result, the crystal size increases with the dip-coating speed
Several investigations have been reported in the literature [5-13], concerning the synthesis of thin films of ZnO by dip coating, these works indicate that the grain size of sol-gel produced films increase with the dipping rate.
It can be seen in the figure that the position of the peaks is slightly shifted towards a higher angle with the increase in the withdrawal speed. This means that Zn^{2+} ions are replaced by Al^{3+} ions, caused by the ionic difference of radius (Al^{3+} (0.53 A) and Zn^{2+} (0.74)) [10,14].

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

This phenomenon in the films creates strain or stress in lattice site, and leads to a decrease in crystal quality and grain size [6,15].

Optical characterization

The transmittance spectra of ZnO thin films undoped and doped with Al are shown in figure 3. The transmittance values varying between 66% and 97% in the visible spectral range (200 nm-800 nm). It can be seen from these curves that the ZnO layers give the best visible transmission (> 97%). It is also observed that the increase in the aluminum content decreases the transmission in the visible range.

This decrease in transmittance is due to the increase in the concentration of free carriers. To clarify more, the decrease in transmission at higher doping concentrations can be attributed to the increased scattering of photons by crystal defects created by doping. [16-18].

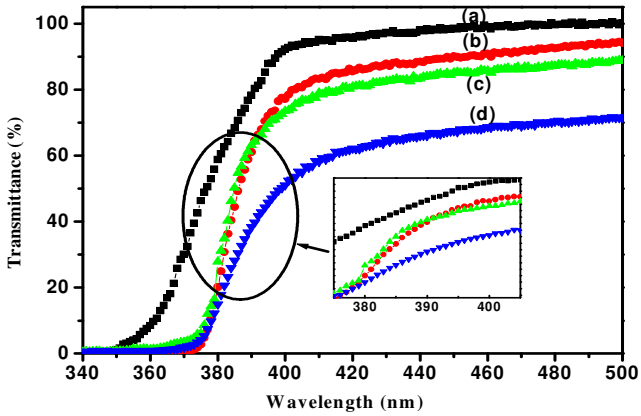


Fig. 3 Transmittance curv of ZnO thin films at different Al concentration (a) 0 % Al; (b) 0,5 % Al; (c) 1 % Al (d) 2 % Al.

For the determination of the optical gap Eg, the first derivative was used from the transmission spectra of pure ZnO and doped with 0.5% and 2% Al.
The value of λ_{max} which corresponds to the maximum value of the derivative (figure 4), is used to deduce Eg from the following relationship: [19] (Table 1 resumes these data).

$$E_g = \frac{1243}{\lambda_{max}}$$

Material	Eg (eV)
Pure ZnO	3,33
0,5%Al doped ZnO	3,27
1%Al doped ZnO	3,26
2%Al doped ZnO	3,25

Table 1 Evolution of Eg with Al dopant.

According to C. Zegadi et al [20], the decrease in gap energy inversely with doping is attributed to the increase in disorder within the material produced by doping. This increase results in a redistribution of states, from band to tail, and two types of transitions: from band to tail and tail to tail.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

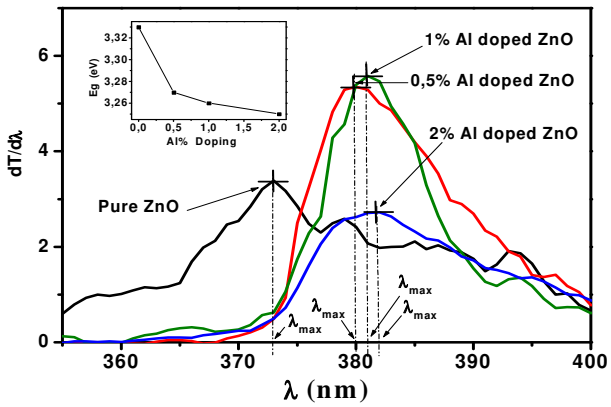


Fig. 4 The curves of transmittance derivative of ZnO thin films doped at different Al percentage.
Table 1 Evolution of Eg with Al dopant and withdrawal speed.

Figure 5 shows spectra transmittance of 1% Al doped ZnO thin films deposited at differente dip-coating speeds.

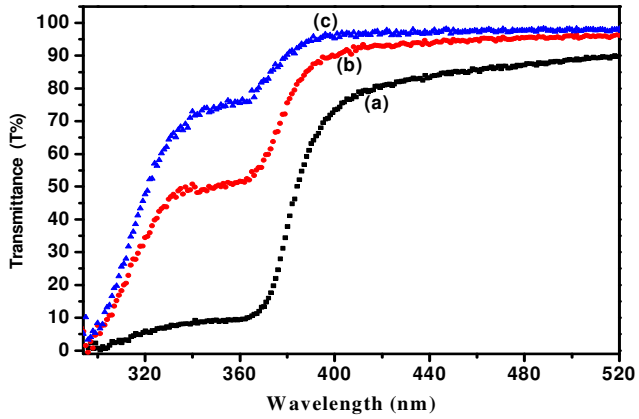


Fig.5 Transmittance spectra of 1% Al doped ZnO deposited at different dip-coating speed, (a) 100 mm/min; (b) 50 mm/min and (c) 20 mm/min.

All ZnO thin films exhibited a high transparency greater than 97% in the visible region. However, the highest transmittance value (over 97%) is obtained at a lower deposition withdrawal speed, as shown in figure 5. These results are identical to those reported by [6,13]. The low values of the transmittance of ZnO layers prepared at higher dip-coating speed may be due to the increased film thickness.
The decrease in transmittance may be due to the increase in diffusion caused by the increase in grain boundary density in porous films deposited with a higher shrinkage rate. [21,22].
In the same way above, we determined the values of optical gap Eg of 1% Al doped ZnO layers prepared at the different withdrawal rates.

Figure 6 represents the curves transmittance derivative of 1% Al doped ZnO at different dip-coating speed. The evolution of Eg as a function of speed is shown in insert of this figure. The Eg values increase with the speed, as mentioned in Table 2. The same behavior is seen by S. Aydemir [6].

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

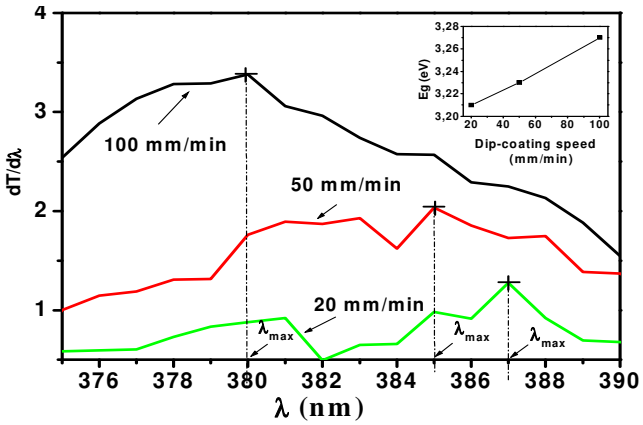


Fig. 6 The curves of transmittance derivative of 1% Al doped ZnO at different dip-coating speed. The inset shows the band gap of thin films at different withdrawal speed.

Material	Speed (mm/min)	Eg (eV)
1%Al doped ZnO	100	3,26
	50	3,23
	20	3,21

Table 2 Evolution of Eg with withdrawal speed.

Morphological characterization

Optical microscope (OM) analysis

The surface morphology of Al-doped and undoped ZnO thin films deposited on glass substrates is analyzed by optical microscope (OM) and shown by figure 7.

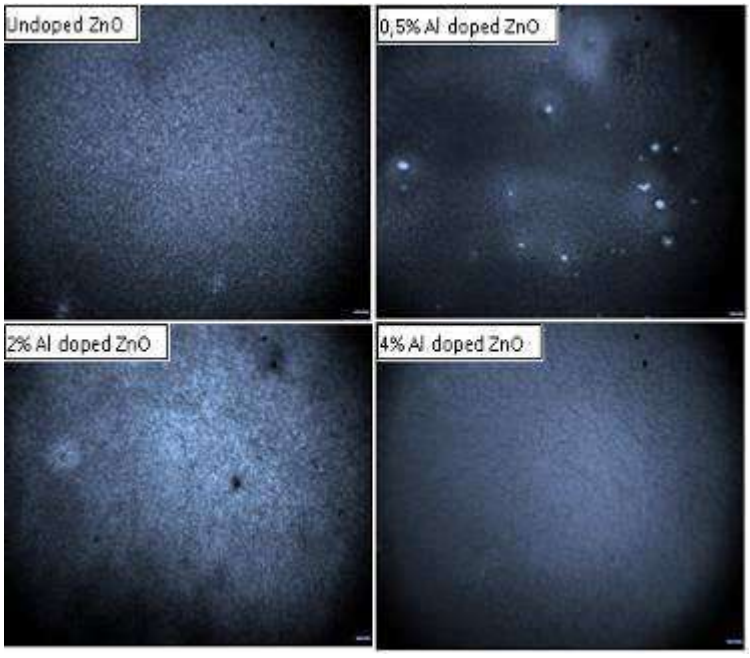


Fig. 7 Optical images of undoped and doped ZnO thin films observed by OM.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

The grain growth is clearly detected in these images and the surfaces are homogeneous and have pores.

AFM analysis

AFM analysis allows to perceive the surface of ZnO layers quantitatively. In other words, the surface is described by a parameter which represents the RMS average value (Root Mean Square) of the surface roughness of these layers.
This RMS value is in fact the geometric mean of the heights of all the points of the surface scanned by the microscope.
Figure 8 shows 2D AFM images and roughness measurements of ZnO oxide layers deposited on glass substrates.

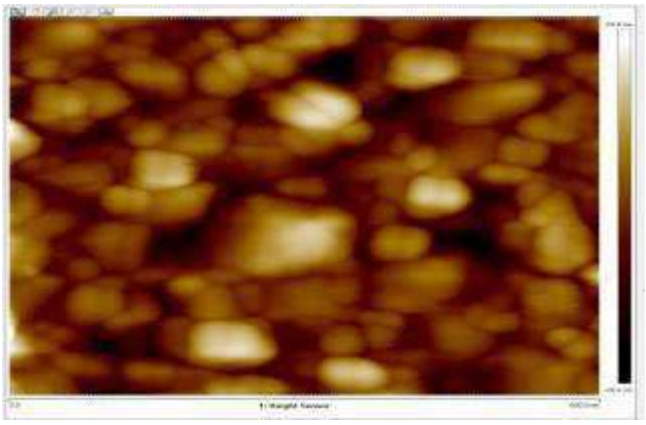


Fig. 8 AFM 2D image of pure ZnO thin films

The image obtained by atomic force microscope reveals that the thin films produced are homogeneous with a granular structure. The grains are well distributed over the entire surface of the samples, the surface is dense and quite rough. The RMS value of the sample is: 43.1 nm.

Conclusion:

The Al doped ZnO thin films have been successfully synthesized via solgel dip coating with the purpose of investigating the influence of preparation parameters, in particular withdrawal speed and dopant concentration. Both dip coating speed and Al doping play an important role in some physical properties such as crystal quality, crystallite size, and absorption band edge. Structural properties of Al doped ZnO thin films reveal that the increase in aluminium concentration improves the preferential orientation growth along (0 0 2) direction and reduces the particle size. The transmittance decreased and the band gap energy decreased from 3.33 to 3.25 eV with increasing Al doping.
While the influence of dip-coating speed, it has been observed that all the films deposited at withdrawal speed of 100, 50 and 20 mm/min are polycrystalline and the crystallite size increase with speed. It obesrved also a decrease in transmission and increasement of Eg with withdrawal speed.

References:

[1] **Chitraa M., Uthayarania K., Rajasekaran N., Girija E. K..**, (2013*), Preparation and characterisation of Al doped ZnO nanopowders*, Physics Procedia **49:**177 – 182.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

[2] **Khan W., Khan Z. A., Saad A. A., Shervani S., Saleem A., Naqvi A. H.**, (2013), *Synthesis and characterization of al doped zno nanoparticles*, International Journal of Modern Physics: Conference Series. **22:**630–636
[3] **Hjiri M., El Mira L., Leonardic S.G., Pistonec A., Maviliad L., Neri G.**, (2014), *Al-doped ZnO for highly sensitive CO gas sensors*, Sensors and Actuators B **196:**413–420.
[4] **Mathew J.P., Varghese G., Mathew J.**, (2014), *Effect of Doping Concentration and Annealing Temperature on the Structural and Optical Properties of $Zn_{1-x}Cu_xO$ Films*", SOP TRANSACTIONS ON NANO-TECHNOLOGY, **1(3)**.
[5] **Caglar M., Cemil Atar K..**, (2012), *Effect of both deposition temperature and indium doping on the properties of sol–gel dip–coated SnO_2 films*, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy **96:**882–888.
[6] **Touam T., Atoui M., Hadjoub I., Chelouche A.**, (2014), *Effects of dip-coating speed and annealing temperature on structural, morphological and optical properties of sol-gel nano-structured TiO_2 thin films*, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **67:**30302.
[7] **Alavi S., Bazrafshan H., Nikazar M.**, *An investigation into the simultaneous influence of withdrawal speed and number of coated layers on photocatalytic activity of ZnO thin films*, J Sol-Gel Sci Technol. DOI 10.1007/s10971-016-4230-x.
[8] **Aydemir S.**, (2015), *Fabrication and properties of zinc oxide thin film prepared by sol-gel dip coating method*, Materials Science-Poland, **33(3):**515-520.
[9] "Powder Diffraction File Data Card 36-1451 cPDS International Center for Diffraction Data", Swartmore, PA.
[10] **Wang A., Chen T., Lu S., Wu Z., Li Y., Chen H. and Wang Y.**, (2015), *Effects of doping and annealing on properties of ZnO films grown by atomic layer deposition*, Nanoscale Research Letters, **1:**75.
[11] **Banerjee P., Lee W-J., Bae K-R., Lee S-B., Rubloff G-W.**, (2010), *Structural, electrical, and optical properties of atomic layer deposition Al-doped ZnO films*, J Appl Phys. **108:**043504.
[12] **Patil G.E., Kajale D.D., Gaikwad V.B., Jain G.H.**, (2012), *Preparation and characterization of SnO_2 nanoparticles by hydrothermal route*, Int. Nano Lett.**2:**17.
[13] **KAYANI Z. N., IQBAL M. , RIAZ S., ZIA R., Naseem S.**, (2015), *Fabrication and properties of zinc oxide thin film prepared by sol-gel dip coating method*, Materials Science-Poland, **33(3):**515-520.
[14] **Doyan A., wati S., Ikraman N. , Taufik M.**, (2018), *Characterization of SnO_2 Film with Al-Zn Doping Using Sol-Gel Dip Coating Techniques*, IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series **1011**, paper 012015.
[15] **KAYANI Z. N., Nazir F., Riaz S., Naseem S.**, (2015), *Structural, optical and magnetic properties of manganese zinc oxide thin films prepared by sol–gel dip coating method*, Superlattices and Microstructures, **82:** 472–482.
[16] **Kumar A. *et al.***, (2015), *Role of Growth Temperature on the Structural, Optical and Electrical Properties of ZnO Thin Films*, *J. Alloys Compd.*, **649:**1205.
[17] **Muiva C.M., Sathiaraj Y. S., Maabong K.**, (2011), *Effect of doping concentration on the properties of aluminum doped zinc oxide thin films prepared by spray pyrolysis for transparent electrode applications*, Ceramic International, **37:**555-560.
[18] **Kathwate L.H., Umadevi G., Kulal P.M., Nagaraju P., Dubald D.P., Nanjundan A.K..**, (2020), *Ammonia gas sensing properties of Al doped ZnO thin films*, Sensors and Actuators A, **313:**112193.
[19] **Klein L. C.**, (1988), *Sol-Gel technology for thin films, fibers, preforms, electronics, and speciality shapes*, Noyes Publications.

[20] **Zegadi C., Abdelkebir K.., Chaumont D., Adnane M., Hamzaoui S.**, (2014), *Influence of Sn Low Doping on the Morphological, Structural and Optical Properties of ZnO Films Deposited by Sol Gel Dip-Coating*, Advances in Materials Physics and Chemistry, **4:**93-104.

[21] **Benkara s., Ghamri H., Rechem D., Zaabat M.**, (2013), *Effect of experimental parameters and (Fe, Ni) doping on the structural, morphological, and optical properties of sol–gel dip-coated SnO_2 films*, J. Mater. Res., Vol. **32(8):**1594-1602.
[22] **Salaken S.M., Farzana E., and Podder J.** (2013), *Effect of Fe-doping on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis*, J. Semicond. **34:**7.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

EFFECT OF COMMERCIAL INHIBITOR ON CORROSION OF ORDINARY STEEL TUBING IN NACL SOLUTION

H. FETTAH
Laboratoire d'Energétique Appliquée et Matériaux (LEAM), Université MSBY –Jijel, FETTAH.Hichem@Sonatrach.dz

H. BENSABRA
Laboratoire d'Energétique Appliquée et Matériaux (LEAM), Université MSBY –Jijel, FETTAH.Hichem@Sonatrach.dz

S. ARAIDJ
Université Mohamed Seddik Benyahia (MSBY) – Jijel;
saraardj.18@gmail.com

F. NAFA
Laboratoire des Interactions Matériaux Environnement (LIME), Université MSBY -Jijel; nafafeyroz@gmail.com

Abstract:

In an oil well the steel tubing is in permanent contact with a very saline solution called "brine" which is used primarily to vanquish the hydrostatic pressure of the crude in the reserve. Steel-brine contact causes severe attack on the metal surface which can lead to tubing perforation over time, for it to fight against this attack by proceeding at the drilling sites to the use of corrosion inhibitors as a protection technique. However, most of the chemical compounds used are of mineral origin, posing a lot of ecological problems.

The objective of this study is to verify the protective power of a commercial inhibitor used at oil drilling sites counter to corrosion of ordinary steel tubing's using different electrochemical analysis techniques. In the second part we will test the inhibitory effect of economic compounds answering in ecological requirements.

The results obtained in this first show that the Save Corr inhibitor has a certain protective effect counter the corrosion of the steel of the tubing's. However, this effect is insufficient for an effective inhibitor. The maximum yield does not exceed 30%.

Key words: Corrosion, steel, tubing's, petroleum, brine, inhibitors.

Introduction:

With the rapid development of industrial technology, metal corrosion issue has become a global issue; corrosion involves a number of important areas of production [1].

A 2016 study by the National Association of Corrosion Engineers (NACE) pegged the global cost of corrosion at $2.5 trillion [2]. The total annual cost of corrosion in the oil and gas production industry is estimated to be $1.372 billion, broken down into $589 million in

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

surface pipeline and facility costs, $463 million annually in downhole tubing expenses, and another $320 million in capital expenditures related to corrosion [3].

In the oil field, a large part of these costs is due to the replacement of new tubing's. All corrosion problems associated with completion fluid are called BRINE which cannot be eliminated, but most can be controlled with proper diagnosis and treatment.

Brine is one of the most usually agents in the industrial sector, especially completion in oil and gas drilling. The tubing / brine contact causes a severe attack on the metal surface which can lead to degradation of the tubing over time. One of widespread ways of protection of tubing is use of inhibitors of corrosion [4-5] – chemical reagents which introduction in small dosages on corrosion Wednesday significantly reduces metal corrosion rate [6]. However, most of the chemical compounds used are of mineral origin which is very expensive and very toxic compounds to do this, we aim to replace these compounds with other compounds of local origin, less expensive, and essentially ecological. The inhibition in oil and gas field is more complicated and requires special eco-friendly inhibitors depending on the area of application such as in refineries, wells, recovery units, pipelines etc [7].

Through this study we verify the protective power of a mineral inhibitor, with the trade name Save Corr, used in oil well drilling sites for the protection of steel tubing's. The electrochemical analysis of the behavior of steel is executed from electrochemical techniques: measurement of open circuit potential, thermodynamic polarization and spectroscopy of complex impedances as well as gravimeter.

Experimental

Materials and methods:

The material concerned by this experimental approach is ordinary steel used for the manufacture of oil well tubing's. The chemical analysis by spectrophotometry, realized at the AQS steel complex, indicates that this steel has the following chemical composition, Table 01:

Table 1: Chemical composition of the steel studied

Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Fe
(%)	0.18	0.32	1.35	0.01	0.01	0.15	0.1	0.11	Balance

Observations under a metallographic microscope perform on ordinary steel presents a two-phase metallographic structure composed of perlite and ferrite. However, ferrite is the predominant phase, so we say a "ferrito-pearlitic" structure, Fig.1.

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

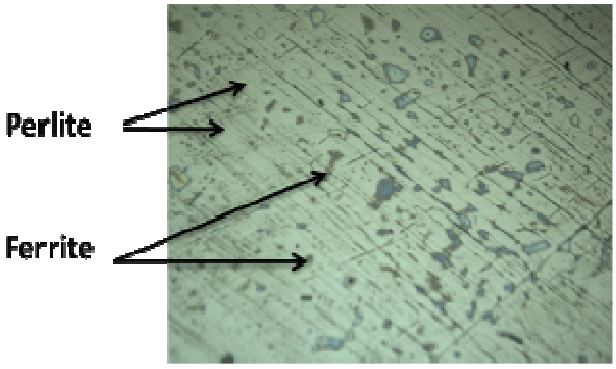


Fig.1: Metallographic structure of the steel studied

In terms of electrochemical behavior, the ferrite is more resistant to corrosion than perlite due to the fact that perlite is formed at the cooling speed of steel greater than the cooling speed at which the ferrite is formed. In consequence, perlite has a high level of stress and is less thermodynamically stable than ferrite [8].

The samples used for electrochemical characterization were taken from ordinary steel tubing. After cutting, using a metallographic chainsaw, armored electrical wires were welded to the enchantions to ensure the electrical connection then coated with epoxy resin to ensure electrical insulation and obtain an active surface of the order of 1cm², Fig.2.

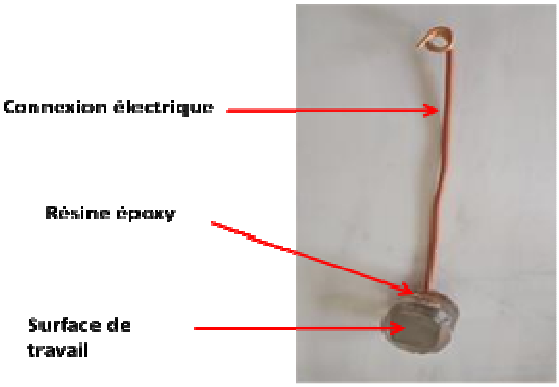


Fig.2: The working sample

Electrolyte

The characterization of the electrochemical behavior of our material was carried out in brine similar to that used in oil drilling sites. It is a solution (abbreviated SC) containing chloride ions added as industrial NaCl of 99% purity. The inhibitor tested in this study is an inhibitor used in oil drilling sites. It is known by the trade name "Save Corr" was added to the brine as a solution, the concentrations used are represented on Table 02:

Table 02: Physico-chemical parameters of electrolytic media

Solutions	[Cl^-] (g/L)	[Inh] (ml/L)	pH

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

SC	**5**	**0**	**6,32**
SC_1	**5**	**3,3**	**9,01**
SC_2	**5**	**4,2**	**8,98**
SC_3	**5**	**5**	**9,04**

Techniques and experimental conditions

Electrochemical techniques

Different electrochemical techniques have been used for the analysis of the corrosion behavior of ordinary steel in brine, with and without addition of the inhibitor. These are open circuit potential measurement (OCP), potentiodynamic polarization as well as impedance spectroscopy.

- Monitoring of the evolution over time of the open-circuit potential or corrosion potential was realized using an assembly made up of an Ag / AgCl reference electrode and a millivolt meter with high impedance on a trial period of 8 days.
- The potentiodynamic polarization as well as impedance spectroscopy tests were realized using a corrosion chain composed of an electrochemical cell with three electrodes composed of a saturated calomel electrode (ECS) as reference, a platinum wick as counter electrode, the steel samples as a working electrode and a Potentiostat-Galvanostat of the Radiometer type, model PGZ301, Fig.3. The I(E) polarization curves were plotted in a potential scanning range of -200/ to +800mV/E_{corr} has a scan rate of 1mV/S. The impedance spectra, plotted on the Nyquist plant, were obtained in a frequency range from 100KHz to 10mHz, the amplitude of the excitation signal used is 10mV/ E_{corr}.

All the tests were performed at room temperature and without stirring.



Fig.3: Corrosion chain used for the analysis of the electrochemical behavior of tubing steel

Gravimetric weight measurement

The weight loss measurements are a first approach to the study of rate corrosion a metal in an electrolyte solution. This method has presents the advantage of being a simple work and not requiring important equipment [9].

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

The evaluation of the corrosion rate from the weight loss measurements is an approach for the characterization of the corrosion inhibition of ordinary steel samples in sodium chloride medium, it is determined after 7 days of immersion, without stirring the solution, at an ambient temperature of 20 to 25 ° C and in atmospheric air.

pH measurement

The measurement of the pH value of the electrolytic solutions before and after immersion of the samples can provide some interesting information on the electrochemical behavior of metals, in particular for the case of ordinary steels because this value depends on the concentration of $Fe2^{+}$ ions dissolved in the solution. To this end, in our study we carried out pH measurements in brine without and in the presence of the inhibitor before and after immersion of the samples.

Surface characterization

The electrochemical analysis behavior of the steel as well as the gravimetric and the measurement of the pH were followed by a characterization of the surface of the steel studied by observation metallographic optical microscope in the order to identify the corrosion products and/or deposits possibly formed on the metal surface after immersion in brine without and in the presence of the inhibitor to define the mechanism of inhibition of the inhibiting agent used.

The samples were mechanically polished with different qualities of silicon carbide papers to obtain a mirror surface, covered with electric tape with an exposed surface of $1cm^2$, degreased with a product called Natal to obtain without oxide surface, washed with water double-distilled and dried at room temperature. This way of treatment has been used in all electrochemical measurements.

Results and discussions:

Open circuit potential measurement

The curves showing the effect of chloride ions on the evolution of the open circuit potential (OCP) of ordinary tubing steel in the electrolytic medium without and with the inhibitor are shown in Fig.4.

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

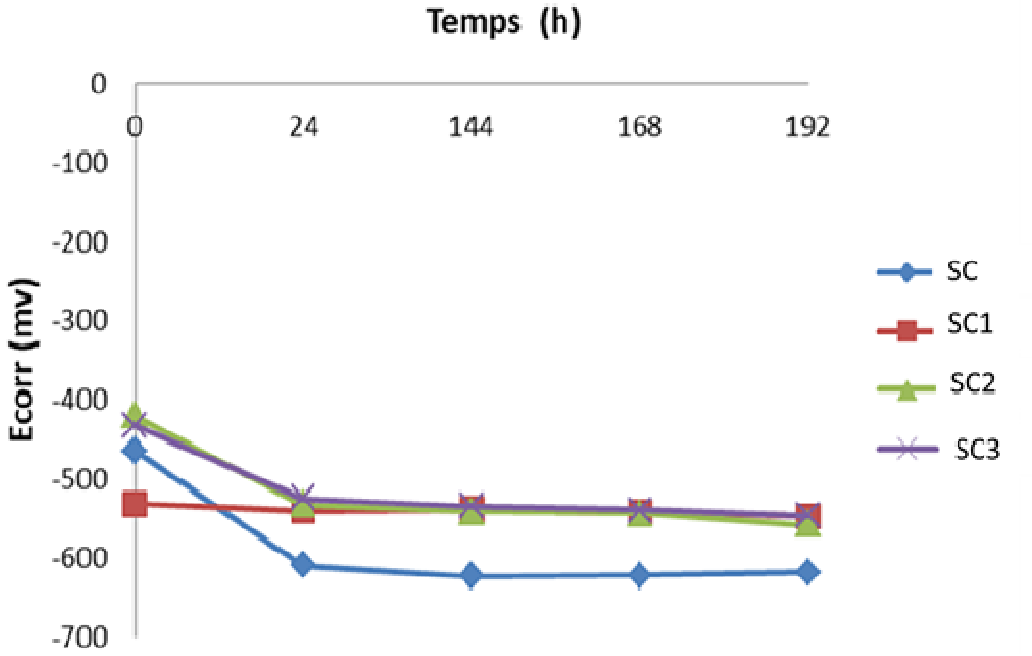


Fig.4: Evolution of the open circuit potential of steel in the brine without and in the presence of the inhibitor

According to the figure it can be notes that the addition of the tested inhibitor has a relatively marked influence on the evolution of the open circuit potential. In the absence of the inhibitor in the brine, the free potential of the steel decreases during the first 24 hours and then stabilizes due to the insulation of the surface by corrosion products formed on the metal surface. However, with the addition of the inhibitor the solution appears less aggressive; this translates into the ennobling of potential being more significant at the highest inhibitor concentration.

Potentiodynamic polarization

Fig.5 shows the polarization curves translating the effect of the Save Corr inhibitor on the electrochemical behavior of the tubing steel. These curves were obtained after an immersion time in the solution of half an hour.

As in the case of open-circuit potential measurement, the plotting of the polarization curves allows to know the protective effect of the inhibitor. This beneficial effect of the inhibitor on the corrosion resistance of the steel, and according to the profile of the curves obtained, results in a marked reduction in the density of the corrosion current i_{corr} obtained in the case of chlorinated solutions containing the inhibitor at different concentrations.

Thus, the sample immersed in the SC chloride solution free of the inhibitor exhibits the highest current density (23.3µA/cm²), on the other hand the sample immersed in the chloride SC_3 solution containing inhibitor at a concentration of 250ppm has the lowest current density (18.3µA/cm²).

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

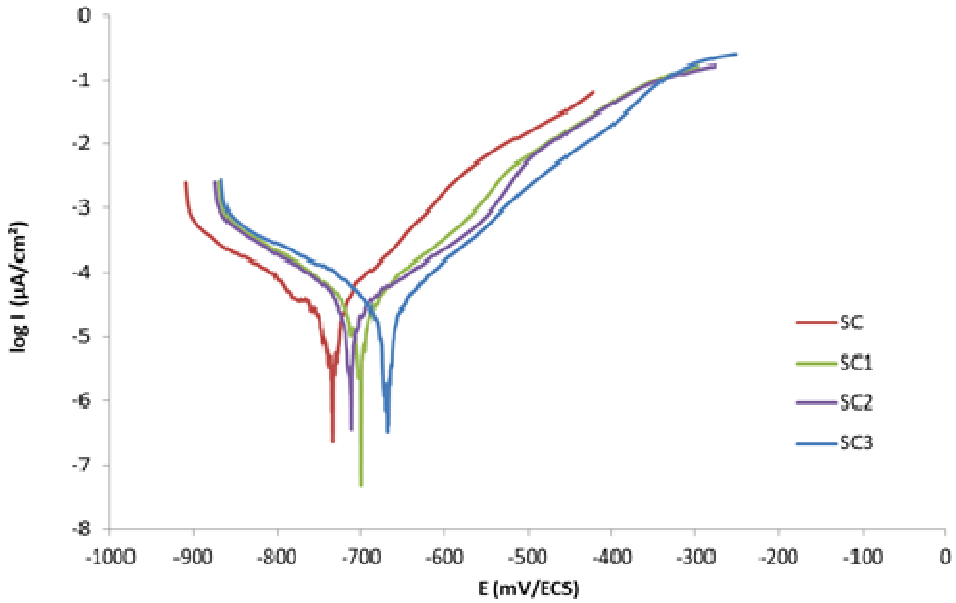


Fig. 5: Potentiodynamic polarization curves translating the effect of the inhibitor on the electrochemical behavior of steel

As for the E_{corr} corrosion potential, the presence of the inhibitor in the chloride solution caused the potential to displacement to more noble values. According to the values in the table below and as an indication, the E_{corr} potential goes from the value -738mV for the case of the sample immersed in the chloride solution without inhibitor to the value -671mV for the case of sample immersed in the chloride solution SC_3 containing the highest concentration of inhibitor. This ennobling of potential in the presence of the inhibitor makes the material electrochemically more stable.

The values of the various electrochemical parameters extracted from the polarization curves by extrapolation of the Tafel lines and translating the corrosion behavior in brine with the presence of the inhibitor represented in Table 03.

The efficiency η in (%) of the inhibitor was calculated, using the corrosion current density, by the following relation:

$$\eta = \frac{(I_0 - I_{inh})}{I_0} * 100\%$$

With:

I_0: the density of the corrosion current without inhibitor,

I_{inh}: the density of the corrosion current in the presence of inhibitor,

η: the inhibition ratio (inhibitor efficiency) in%.

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Table 03: Electrochemical parameters reflecting the electrochemical behavior of steel in brine (SC) at different inhibitor concentrations

Solutions	[inh] (ml/L)	E_{Corr} (mV/ECS)	I_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} (mm/an)	η (%)
SC	0	-738	23.3	0.27	-
SC_1	3.3	-701	21.58	0.25	7.3
SC_2	4.2	-712	22.7	0.265	2.5
SC_3	5	-671	18.3	0.21	21.4

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

The impedance spectra obtained for the steel in the brine without and in the presence of the inhibitor at different concentrations are shown in Fig.6. The spectra plotted on the Nyquist plane were obtained after a period of immersion in the brine of one hour.

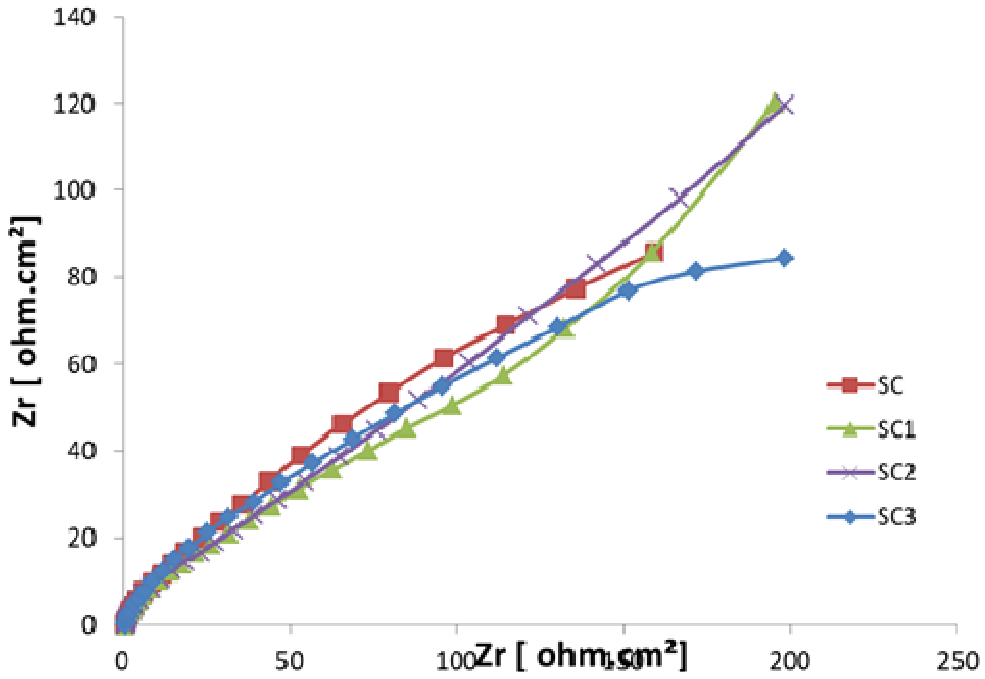


Fig.6: Impedance spectra obtained for steel in brine without and in the presence of the inhibitor at different concentrations

Compared to the previous two techniques, measurement of OCP potential and potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy does not indicate any protective effect of the inhibitor on the corrosion resistance of steel. Really, the Nyquist diagrams obtained for the solutions containing the inhibitor do not differ in global, neither by the form or size, the diagram obtained for the solution without the inhibitor.

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Gravimetric

The weight loss measurement results obtained in the absence and in the presence of the Save Corr inhibitor at different concentrations are collated in Table 04. According these results we note that the gravimetric is contrary the electrochemical test, did not demonstrate the protective effect of the Save Corr inhibitor contrary to corrosion of tubing steel in brine. Thus, we notice that the almost constant mass loss for the three concentrations used. This indicates that the molecules of this inhibitor are not really adsorbed on the surface of the steel and unblock the active sites contrary to corrosion.

Table 04: The weight Loss of steel in brine without and in the presence of the inhibitor

	Concentration en inhibiteur			
	C_0 = 0,00ml/l	C_1 = 3,33ml/L	C_2 = 4,16ml/L	C_3 = 5ml/L
$\Delta m = (m_i - m_f)$	0.0029	0,0035	0,0032	0 ,0029

PH measurement

The pH measurements of the different solutions before immersion of the samples, Table 05, indicate that the addition of the Save Corr inhibitor caused a significant increase in pH. As an indication, the pH of the brine free of the inhibitor has a pH of around 6.32, while that containing an inhibitor concentration equal to 250ppm has a pH of around 9.04.

Table 05: Variation in the pH of the SC solution at different inhibitor concentrations before and after the immersion of the samples

Solutions	**[inh] (ml/L)**	**pH_i**	**pH_f**	**$\Delta pH = (pH_i - pH_f)$**
SC	0	6, 32	5,24	1,08
SC_1	3.3	9,01	8,70	0,31
SC_2	4.2	8,98	8,66	0,32
SC_3	5	9,04	8,83	0,21

After immersion of the samples, the measurements indicate a drop in pH for all the solutions. Thus, as can be seen from Table 05, the difference (pH_i – pH_f) in the case of solutions containing inhibitor is smaller than that of brine without inhibitor. If we attribute the drop in pH to the presence of $Fe2^+$ ions, the result of iron dissolving, we can therefore say that the addition of the inhibitor to relatively hamper the anodic reaction of iron.

Surface characterization

In order to demonstrate the aggressive effect of chloride ions as well as the anticorrosion effect of the Save Corr inhibitor on the surface condition of the various samples,

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

the previous we do the subject of a macrographic examination after immersion in the solutions considered, Fig.7.

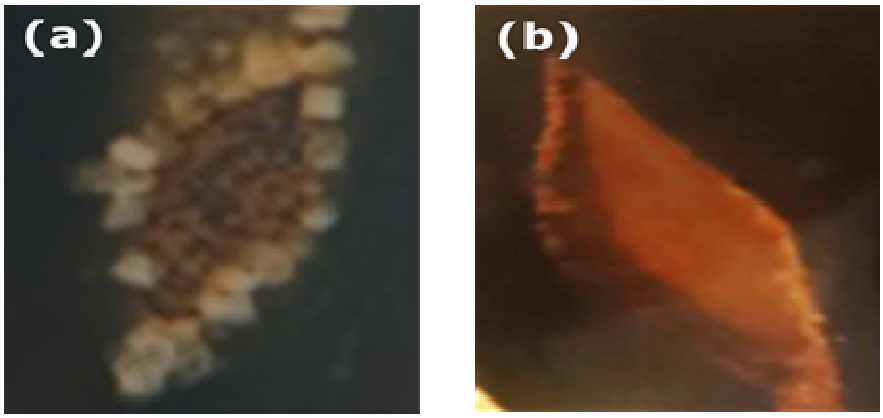


Fig.7: Macrographs showing the protective effect of the Save Corr inhibitor: (a) brine without inhibitor, (b) brine with inhibitor (250ppm)

The macrographs obtained show a flagrant difference between the three surface of ordinary steel without and in the presence of the inhibitor. As can be seen, the sample immersed in brine (a) has a much more attacked surface than that of the sample immersed in brine without inhibitor. These results reflect the aggressiveness of the brine, and also confirm the relatively protective effect of the inhibitor used.

Conclusion:

The objective of this study is to verify the protective effect of a commercial inhibitor used at the Sonatrach drilling sites contrary to the corrosion of ordinary steel tubing in a chloride medium (brine). In the light of the experimental results obtained we affirm the following:

- ✓ The brine used in then drilling is considered a very aggressive medium.
- ✓ All the electrochemical techniques used confirmed the detrimental effect of brine chloride on the corrosion behavior of ordinary tubing steel. This effect was reflected in the evolution of the electrochemical parameters measured towards a reduction in the anti-corrosion properties of the steel.
- ✓ The use of the commercial Save Corr inhibitor can reduce the corrosion rate of ordinary steel, but its performance is still insufficient to provide reliable protection for tubing. The inhibition efficiency obtained does not exceed 21%. Its use at the Sonatrach sites must be put in questioned.

References:

[1] **Wang H. L.,**' **Zheng J. S.** (2002), *Progress of research on environmental-friendly corrosion inhibitions [J],* Corrosion science and protection technology, **14(5):** 275.

[2] **Mavis S. O.** (2019), *Corrosion Protection for the Oil and Gas Industry Pipelines, Subsea Equipment, and Structures,* CRC Press Taylor & Francis Group: 1.

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

[3] **Matthew, Simons R.** (2008), *Report of Offshore technology conference (OTC) presentation,* NACE International oil and gas production.

[4] **Khaidarova G. R., Tyusenkov A. S., Bugay D. E., Raskildina G. Z., Islamutdinova A. A., Sidorov G. M.** (2018), *Development and testing of corrosion inhibitor properties based on quaternary ammonium compounds,* Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii,Seriya Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya **61(7):** 130–6.

[5] **Tyusenkov A. S., Cherepashkin S. E.** (2014), *Scale Inhibitor for Boiler Water Systems Russia. J. Appl. Chem.,* **87(9):** 45.

[6] **Tyusenkov A. S. Nasibullina O. A.** (2019), *Corrosion of tubing of oil fields,* Department of Petroleum Engineering Technology, Ufa State Petroleum, Technological University, 1, Kosmonavtov st., Ufa 450062, Russia: 1.

[7] **Zhang F.** (2009), Corrosion Science, **51**: 2130-2138.

[8] **Rajeev P., Surendranathan A. O., Murthy Ch. S. N.** (2012*), Corrosion mitigation of the oil well steels using organic inhibitors – A review*, Department of Metallurgical & Materials Engineering, National Institute of Technology, Suratkal, Karnataka, India: 1.

[9] **Laamari M. R., Benzakour J., Berrekhis F., Derja A**. (2010*), Corrosion inhibition study of iron in sulphuric acid 1M by hexa methylene diamine tetra methyl-phosphonic acid*, LES TECHNOLOGIES DE LABORATOIRE, Marrakech, Maroc, **Volume 5:** 20.

Creative Commons Attribution-Non Commercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

ROLES OF IRON DOPING ON STRUCTURAL, MICROSTRUCTURAL, AND OPTICAL PROPERTIES OF ZNO NANOPARTICLES BY CO-PRECIPITATION METHOD

Sabrina Roguai1
1, MCA, Science of Matter, LASPI²A Laboratory of Structures, Properties and Inter-Atomic Interactions, Abbes Laghrour University, Khenchela, Algeria, e-mail: rog.sabrina@yahoo.fr

Abdelkader Djelloul
2, Pr, Science of Matter, LASPI²A Laboratory of Structures, Properties and Inter-Atomic Interactions, Abbes Laghrour University, Khenchela, Algeria, e-mail: djelloulabdelkader@yahoo.fr

Abstract:
Nanoparticles of ZnO doped with Fe (0.00, 0.02, 0.05 and 0.10) were prepared by chemical co-precipitation method. The effect of iron doping on the structural, morphological and optical properties of ZnO nanoparticles was examined by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), and UV–Visible spectroscopy. The XRD analysis revealed the single-phase of the as made and Fe-doped ZnO nanoparticles. SEM images showed the formation of aggregates of small individual nanoparticles of various sizes. UV–Visible measurement revealed a reduction in the energy gap with increasing Fe concentration, which is generally due to increasing mesh parameters.

Key words: Nanoparticles; Microstructure; Optical properties; scanning electron microscopy SEM; X-ray diffraction

Introduction:

Zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) have been adopted in a variety of fields and applications such as semiconductors, catalysts and paints (Herzog,2002). ZnO is a transparent semiconductor with direct gap and wide band gap (3.37 eV) with a fairly high exciton bonding energy of 60 meV (Li, 2010) (Huang, 2017).

The aim of this work is to study the influence of Fe-doping on the structural, microstructural and optical properties of ZnO nanoparticles.

Materials and methods:

$Zn_{1-x}Fe_xO$ nanoparticles (with x = 0.00, 0.02, 0.05 and 0.10) were synthesized by the co-precipitation method. Starting solution was prepared by dissolving 2.19 g Zinc acetate dehydrate in 100 ml deionized water. In a typical synthesis procedure, a certain amount of analytic grade ferric chloride (the atomic ratio of Fe was fixed to be 2, 5, and 10%) was used as the dopant precursor. The required amount of NaOH (0.3 M) solution was added in the precursor solution till the pH value reached 12. The prepared combination was magnetically

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

stirred at room temperature during 2 h. The precipitate was separated from the mixture by filtration, where it was washed with distilled water, ethanol and dried overnight at room temperature in oven at 100 ◦C for 6 h. The dried ingots were thereafter, calcined at 600 ◦C for 2 h followed by grinding to get fine particles.

The synthesized $Zn_{1-x}Fe_xO$ nanoparticles were analyzed using XRD, SEM and UV-VIS techniques. The crystallographic structure and crystallite size of Fe-doped ZnO nanoparticles were determined using a PANalytical Empyrean diffractometer working with a CuKα radiation tube (λ = 0.1546 nm) in the θ–2θ Bragg Brentano configuration (GA = 0.5◦). The X-ray source voltage was fixed at 45 kV and the current at 30 mA. SEM micrographs were obtained by using a JEOL JSM 7500F microscope. The absorbance property was evaluated using Parkin Elmer UV–VIS–NIR Lambda 19 spectrophotometer in the 190–1800 nm spectral range.

Results and discussions:

The XRD spectra of undoped and Fe-doped ZnO (2, 5 and 10 at%) are given in Fig. 1. From these spectra, all the peaks (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), and (112) are identified presenting a single phase ZnO wurtzite structure with the space group P63mc (JCPDS card no.36–1451) a = b = 3.249 Å, c = 5.206 Å) (Kaphle, 2018).

The XRD spectra confirm the absence of any secondary phases or cluster formation, with no visible diffraction patterns of Fe species such as Fe, Fe_2O_3 and Fe_3O_4. These results indicate that Fe atoms were successfully incorporated into the ZnO lattice, preserving the wurtzite structure of ZnO (Ba-Abbad, 2013), which indicated that the Solubility limit for the synthesis of iron-doped ZnO nanoparticles by the Co-precipitation method is 10% higher.

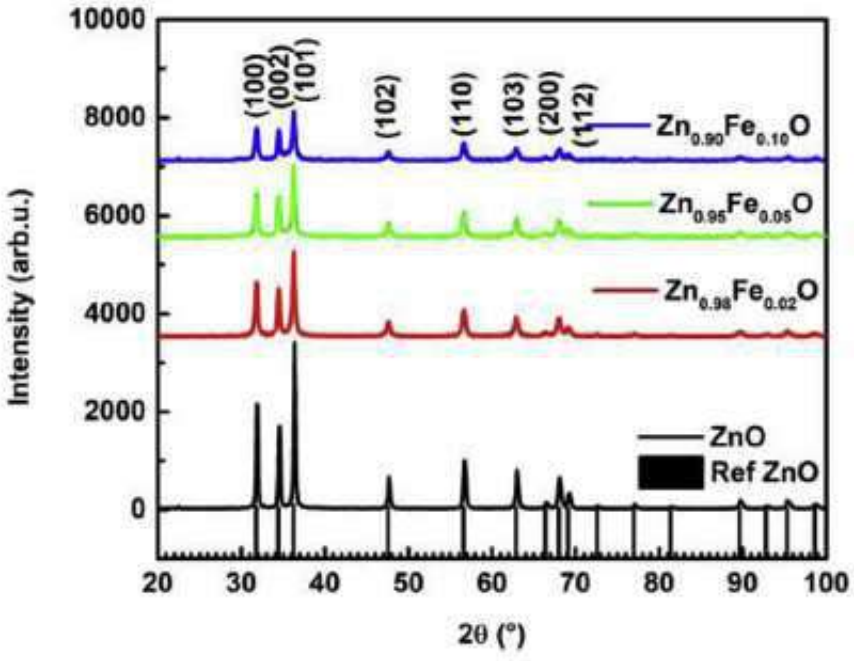


Fig1. XRD patterns of Fe-doped ZnO nanopowders

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

The morphologies of the synthesized samples (ZnO and $Zn_{1-x}Fe_xO$ (X = 2, 5 and 10 at.%)) were observed by a SEM as shown in Fig. 2. These images clearly show the presence of large spherical aggregates of small individual nanoparticles of various sizes. The observed particles were agglomerated for all Fe-doped ZnO samples and this type of agglomeration is originated from high surface energy of the synthesized nano powders. From these images, it is clearly seen that the grain size decreases with the increase of Fe doping concentration, confirming that iron doping restrained the growth of ZnO. This trend is consistent with the variation of crystallite size calculated from XRD spectra (Roguai, 2021).

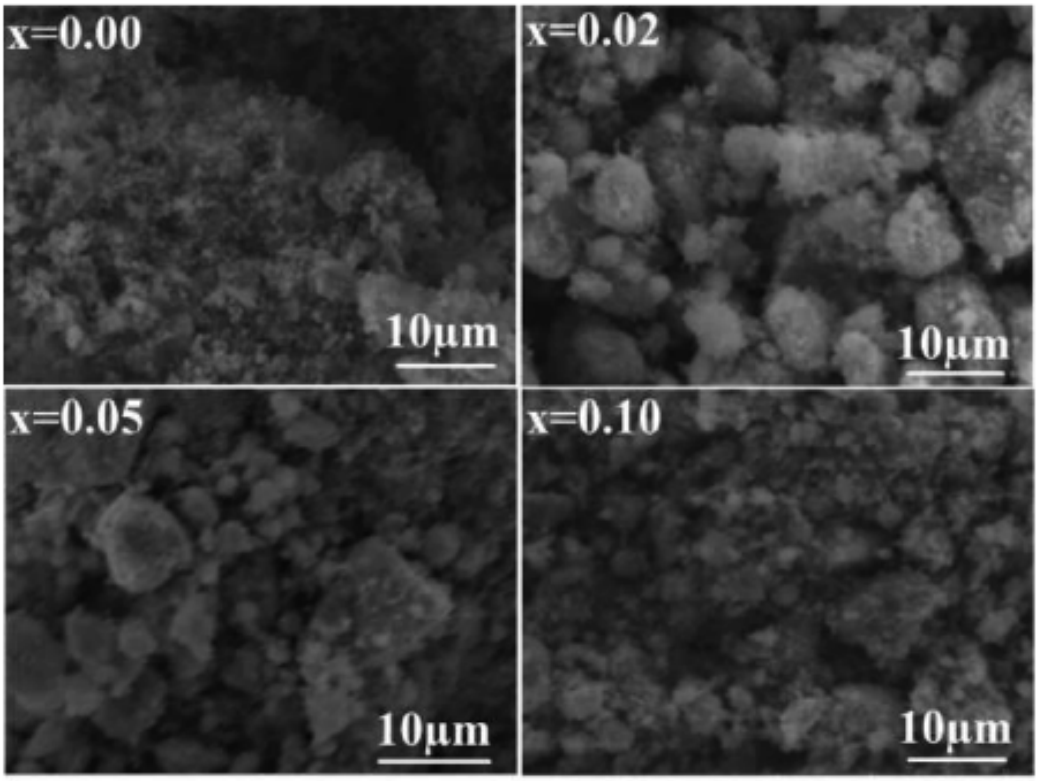


Fig2. SEM images of $Zn_{1-x}Fe_xO$ [x = 0.00, 0.02, 0.05 and 0.10] nanopowders.

The results obtained from the energy-dispersive X-ray spectroscopy are presented in Fig. 3. Zn, O and Fe peaks observed from the EDS spectra are evident indicating the ZnO phase formation and the increase of the Fe peak intensity confirms the Fe/Zn substitution in the hexagonal wurtzite structure (Roguai, 2021)..

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

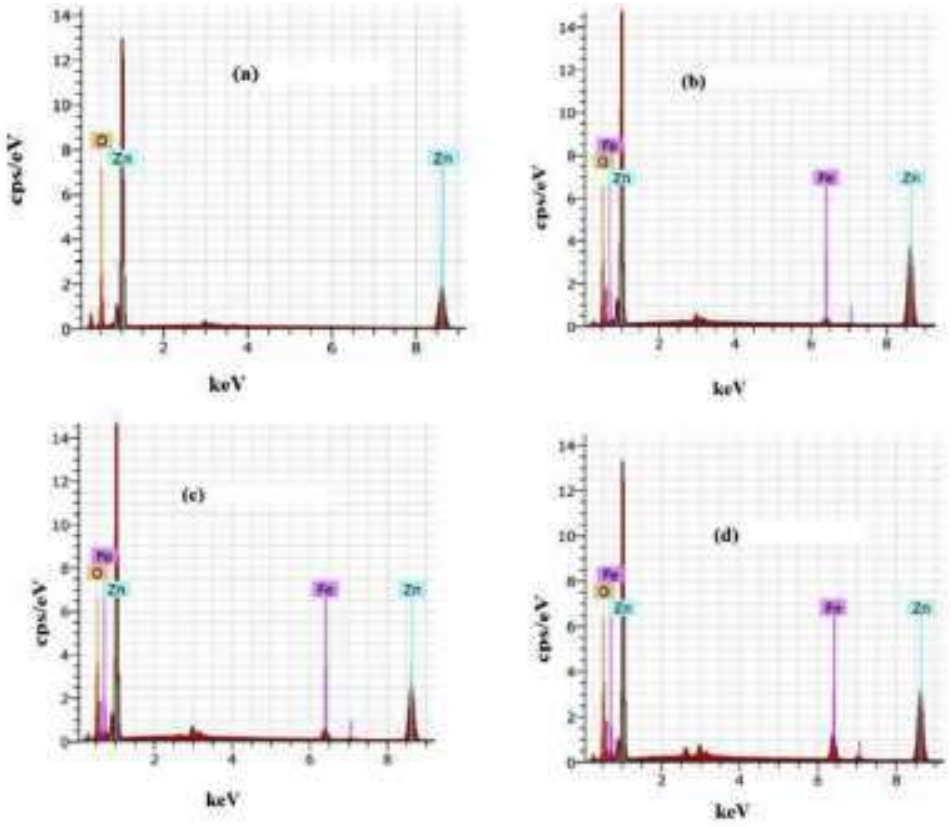


Fig3. EDX elemental composition analysis of ZnO (a), ZnO:Fe 2% (b), ZnO:Fe 5% (c) and ZnO:Fe 10% (d) nanopowders.

The optical absorption spectra of undoped, 2%, 5%, and 10% iron doped ZnO NPs in the wavelength region 200–800 nm is shown in Fig. 4. The absorption limits remained at the same wavelengths near 406.55 nm for undoped and 2% doping rate, for the other two doping rates 5% and 10% shifted to longer wavelengths around 417.50 nm and 423.20 nm respectively. This shift can be interpreted by the concept of Moss-Burstein band filling effect (Saw, 2015). The absorption in the visible range improves with increasing amount of Fe doping, which may be due to the numerous defects introduced by the incorporation of Fe (Goktas, 2013). Which is well illustrated in the change in the color of the obtained powders from gray for ZnO to brown for a doping rate of 10% (Roguai, 2021).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

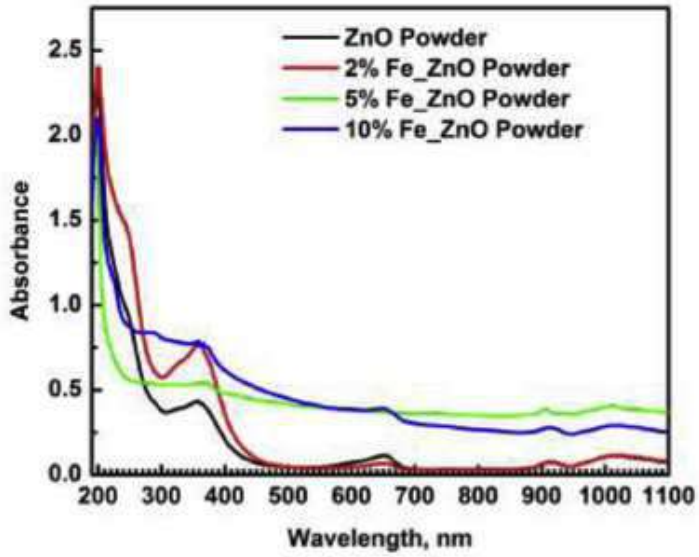


Fig4. Absorption spectra of ZnO:Fe nanoparticles.

In Fig. 5. The energy values of the forbidden band decrease with the increase of the Fe ratio, they are lower than those of pure ZnO. From this, the redshift of the forbidden band is mainly attributed to the s-d and p-d exchange interactions between the band electrons and the localized d electrons of the Fe^{2+} ions replacing the cation, which causes the development of oxygen vacancies and additional energy levels, resulting in a reduction of the forbidden band (Raja, 2014).

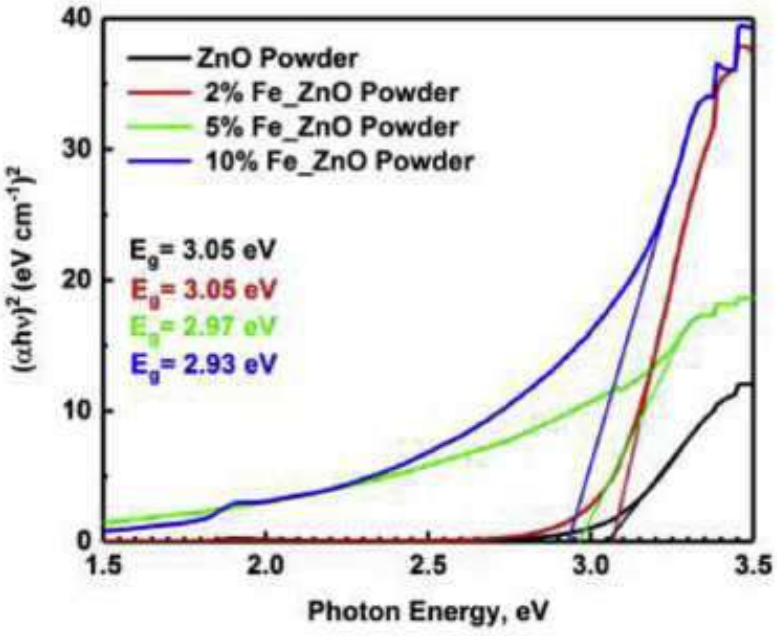


Fig5. Tauc plots of undoped ZnO, and Fe-doped ZnO (2%, 5%, and 10%) nanoparticles.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Conclusion:

Iron-doped ZnO nanoparticles were successfully prepared by the chemical co-precipitation, which is a simple method, inexpensive and easy to implement. The structural characterization was carried out using XRD, which showed that the synthesized ZnO powders was crystallized in a hexagonal würtzite structure for all the synthesized samples. The crystallite size of the doped samples was found to decrease with increasing the dopant concentration. The SEM images showed nanoparticles with non-uniform size and agglomerated. In addition, the doping effectiveness in prepared samples was confirmed by EDS spectra. UV–Visible measurement revealed a reduction in the energy gap with increasing Fe concentration, which is generally due to increasing mesh parameters.

References:

Herzog B., Herzog S., Mongiat C., Deshayes M., Neuhaus K., Sommer A., MantlerA. (2002), *In vivo and in vitro assessment of UVA protection by sunscreen formulations containing either butyl methoxy dibenzoyl methane, methylene bis-benzotriazolyl tetramethylbutylphenol, or microfine ZnO*, Int. J. Cosmet. Sci 24:170.

Li Y., Liu X., and Li J. (2010), *Preparation and characterization of CeO2 doped ZnO nano–tubes fluorescent composite,* Journal of Rare Earths 28571–575.

Huang Z., Li Y., Chen W., Shi J., Zhang N., Wang X., Li Z., Gao L., Zhang Y. (2017), *Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater,* Mater. Chem. Phys 202: 266– 276.

Kaphle A., Hari P. (2018), *Enhancement in power conversion efficiency of silicon solar cells with cobalt doped ZnO nanoparticle thin film layers,* Thin Solid Films 657:76–87.

Ba-Abbad M.M., Kadhum A.A.H., Mohamad A.B. , Takriff M.S., Sopian K. (2013), *Visible light photocatalytic activity of Fe3+−doped ZnO nanoparticle prepared via sol–gel technique,* Chemosphere 91:1604–1611.

Saw K.G., Aznan N.M., Yam F.K., Ng S.S., Pung S.Y. (2015), *New Insights on the Burstein-Moss Shift and Band Gap Narrowing in Indium-Doped Zinc Oxide Thin Films,* PLoS One 10: e0141180

Roguai S., Djelloul A. (2021), *Structural, microstructural and photocatalytic degradation of methylene blue of zinc oxide and Fe-doped ZnO nanoparticles prepared by simple coprecipitation method,* Solid State Communications 334-335:114362.

Goktas A., Mutlu I.H., Yamada Y. (2013) *Influence of Fe-doping on the structural, optical, and magnetic properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method,* Superlattice. Microst 57:139

Raja K., Ramesh P.S., Geetha D. (2014), *Structural, FTIR and photoluminescence studies of Fe doped ZnO nanopowder by co-precipitation method,* Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc 131:183.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Utilisation des thioles pour la Sulfénylation des *N*-arylindoles

Mohammed Yacine AMEUR MESSAOUD
Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée, Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes et Appliquées, Université Oran 1 Ahmed BEN BELLA, B.P. N°1524 El-Ménouar, 31000 Oran
Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes et Informatiques,
Université Hassiba Benbouali de Chlef, Hay Es-Salem, RN 19, 02000 Chlef,
e-mail: m.yacin31@yahoo.fr

Ghenia BENTABED-ABABSA
Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée, Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes et Appliquées, Université Oran 1 Ahmed BEN BELLA, B.P. N°1524 El-Ménouar, 31000 Oran
e-mail: bentabedg@gmail.com

Résumé:

Au cours de ce travail, nous avons mis au point une méthode de synthèse simple et économique permettant la synthèse d'indoles 3-sulfénylés dans des conditions dépourvues de métaux de transition.

Nous avons appliqué avec succès le système I_2/DMSO, un système d'oxydation catalytique sans métal, pour la préparation des 3-sulfénylindoles par sulfénylation régiosélective d'indoles en présence des thiols. Pour la première fois nous avons réalisé la sulfénylation régiosélective des *N*-arylindoles synthétisés par une réaction de *N*-arylation.

Mots clés : sulfénylation, *N*-arylindoles, *N*-arylation, thiols.

Introduction :

Les composés organosulfurés jouent un rôle important dans la production de produits pharmaceutiques, agrochimiques et matériaux fonctionnels.[1]

L'indole sulfénylé représente une classe de composés hétérocycliques organosulfurés très importants car elles sont présentes dans de nombreuses molécules importantes du point de vue pharmaceutique et biologique. [2]

Parmi les dérivés indoles sulfénylés, les 3-sulfénylindoles ont suscité un intérêt considérable en raison de leur plus grande valeur thérapeutique dans le traitement de plusieurs maladies. Comme le VIH, les maladies cardiaques, [3] le cancer, [4] l'obésité [5] et les allergies. [6]

Ces dernières années, la sulfénylation directe via la fonctionnalisation C – H est devenue une stratégie très attrayante et puissante pour la construction de composés organosulfurés compliqués.

La formation de liaisons C – S représente une étape clé dans la synthèse organique générale, la science des matériaux ainsi que dans l'industrie pharmaceutique. [7]

Jusqu'à présent, de nombreuses méthodes de construction de liaisons C – S pour préparer des composés organosulfurés ont été développées et continuent d'attirer beaucoup d'attention.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Au cours des efforts de synthèse, deux stratégies de synthèse majeures ont été développées dans la préparation de 3-sulfénylindoles.

La première voie est réalisée par des réactions de cyclisation des isocyanures d'*o*-éthénylaryl, [8] 2-alkynylanilines, [9] phényl hydrazine hydrochloride [10] ou 2-(gem-dibromovinyl) anilines, [11] tandis que l'autre protocole implique la sulfénylation directe de l'indoles en présence d'une variété de réactifs tel que les disulfure, [12] chlorures d'arylsulfonyle, [13] sulfonyl hydrazides, [14] et thiols. [15]

Problématique :

Compte tenu des activités biologique des organosulfényles, nous avons testé la synthèse des hétérocycles par réaction de sulfénylation. Parmi les différentes méthodes utilisées pour la sulfénylation de l'indole, l'utilisation du système I_2/DMSO dans le dichloroéthane (DCE) nous a semblé la plus simple à utiliser. [16]

Afin de tester cette réaction, nous avons choisi le 4-chlorobenzènethiol (**1b**), Naphtalène-1-thiol (**2b**) et Benzo[d]thiazole-2-thiol (**3b**) come thioles. (Schéma1)

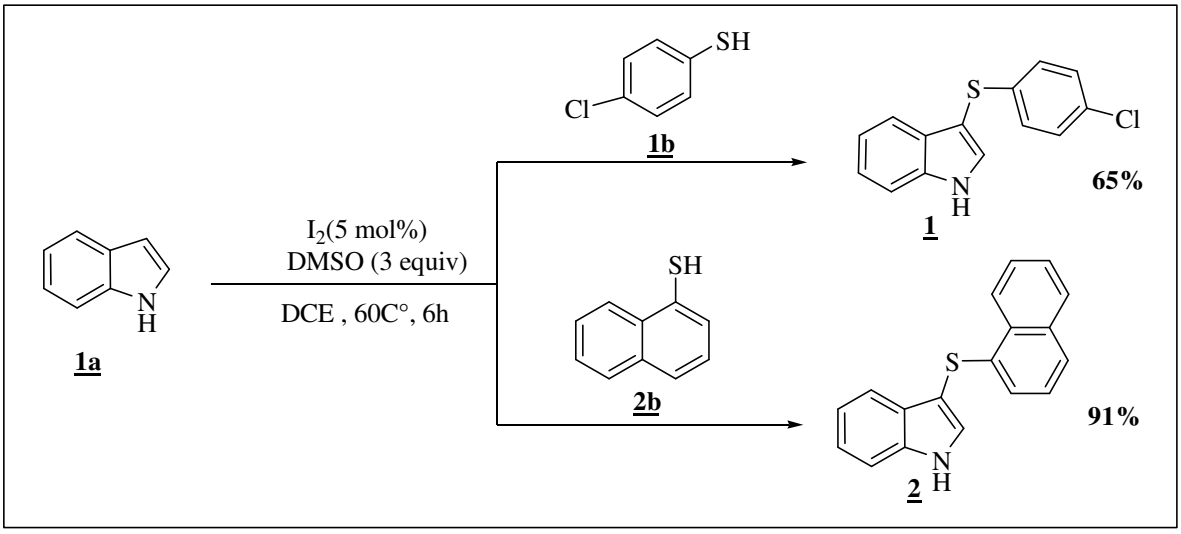


Schéma 1

L'analyse des résultas de la réaction (Schéma 1) de sulfénylation montre que la fonctionnalisation directe des liaisons C-H de l'indole **1a** avec des thiols **1b** et **2b** a eu lieu et a donné les comopsés 3-sulfénylindoles **1** et **2** avec des bons rendements pour six heures de réaction.

Vue les bons résultats obtenus avec l'indole, nous avons pensé de tester la sulfénylation des *N*-arylindoles qui ont jamais été testés pour ce type de réaction.

Les *N*-arylindoles utilisés dans les réactions de sulfénylation ont été synthétisés par l'utilisation de la poudre de cuivre et le carbonate de césium dans l'acétonitrile en présence du 1-bromo-3-iodobenzène, 1-bromo-4-iodobenzène et le 4-iodoanisole.(Schéma 2) [17]

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

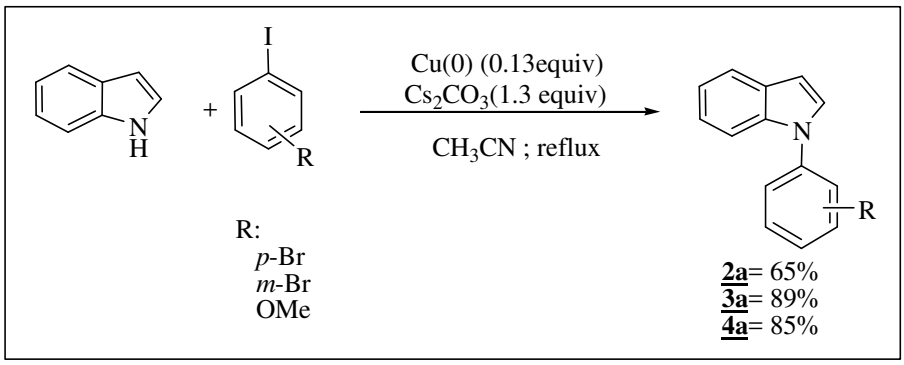


Schéma 2

Résultats et discussions :

Les mêmes conditions ont été suivies pour réaliser la sulfénylation du composé **2a** par le Naphtalène-1-thiol (**2b**) (Schéma 3)

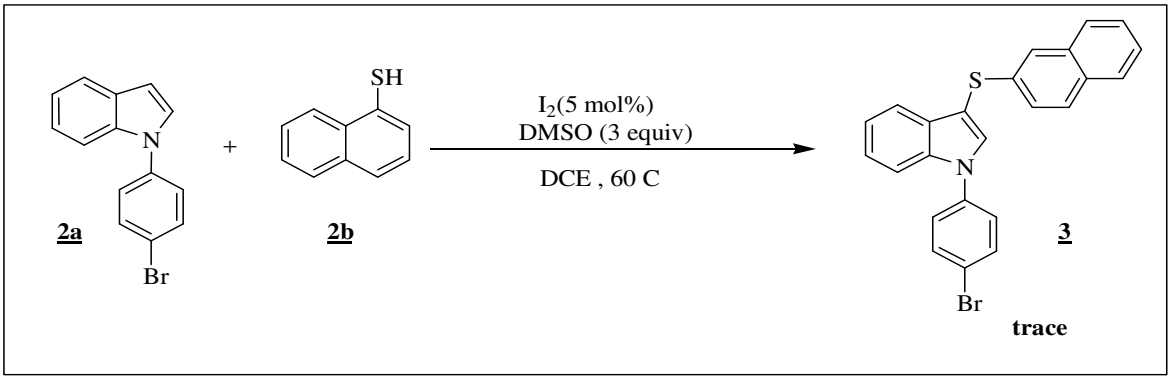


Schéma 3

Malheureusement après un suivi de la réaction par chromatographie sur couche mince, nous avons remarqué que la sulfénylation du composé **3** n'a donné que des traces de produit souhaité malgré que la réaction a duré plus que 24h.

Pour cette raison, nous avons réalisé la sulfénylation avec une modification des conditions de la réaction.

Afin d'améliorer les résultats, nous avons augmenté les quantités d'iode et le DMSO.

Le composé (**3a, 4a**) et le thiol (**2b** ,**3b**) est introduit dans le même tube avec le couple I_2/DMSO dans le dichloroéthane (DCE). Le mélange est chauffé à 60 °C pendant 24 heures. (Schéma 4)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

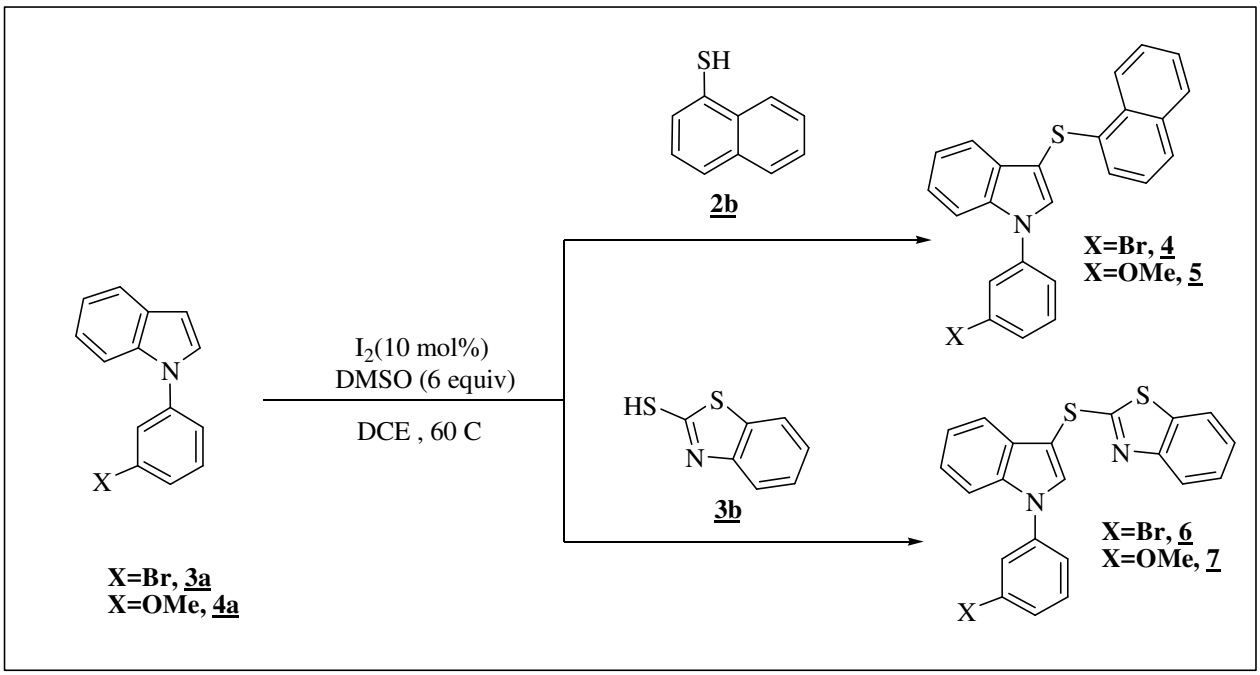
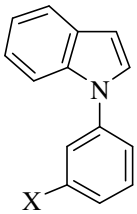
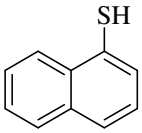
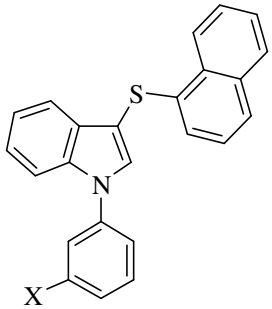
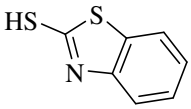
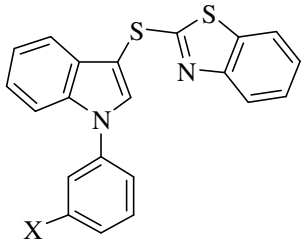


Schéma 4

indole *N*-arylé	**Thioles**	**Temps (h)**	**Produits obtenus**	**Rdts(%)***
	 **2b**	**24h**		**Composé 4 X=Br 55%**
				Composé 5 X= OMe 66%
	 **3b**	**24h**		**Composé 6 X=Br 52%**
				Composé 7 X=OMe 65%

*Rendements en produits purs isolés

Tableau 1

Les résultats présentés dans le tableau **1** montrent que la réaction de couplage des deux *N*-arylindoles **3a** et **4a** avec les deux thiols **2b** et **3b** a conduit aux produits finaux avec des bons rendements. La présence d'un groupe électrodonneur (OMe) et de groupe

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

électroattracteur (Br) sur le phényle de *N*-arylindole a légèrement empêché la formation des produits attendus ; en présence de (OMe), les rendements sont 65 et 66%, alors qu'en présence du Br les rendements sont 52 et 55%.

Conclusion :

Nous avons appliqué un nouveau protocole efficace pour la synthèse des 3-sulfénylindoles basé sur la fonctionnalisation directe des liaisons C-H des indoles avec des thiols pour former des liaisons C-S en utilisant I_2 comme catalyseur et DMSO comme oxydant.

Dans ces conditions de réaction optimales, une variété d'indoles peut réagir avec des aryle thiols pour donner les 3-sulfénylindoles correspondants avec des rendements bons à excellents.

Méthodes :

II. Procédures de sulfénylation de l'indole

Dans un tube en verre, on mélange 1 équivalent de l'indole **1a** (2mmol) avec 1 équivalent de thiol **1b, 2b** (2mmol), on ajoute 0.052 équivalents d'I_2 (0.1mmol), 3 équivalents de DMSO (6mmol). Le mélange est injecté dans le DCE et chauffé à 60°C.

Après 6h le mélange est repris à l'eau puis extrait par le dichlorométhane (DCE). Après élimination du solvant au système d'évaporation rotatif, les bruts réactionnels sont purifiés sur colonne chromatographique sur gel de silice avec différents éluants afin d'isoler les produits purs.

❖ **3-(4-chlorophénylthio)-1H-indole 1**

65 %, poudre blanche,132 °C, RMN^{1}H (*300 MHz, $CDCl_3$*) : δ(ppm) = 6.98 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz) 7.08 (d, 2 H, *J* = 8.0 Hz), 7.15 (t, 1 H, *J* = 8.0 Hz), 7.25 (t, 1 H, *J* = 8.0 Hz), Hz), 7.41-7.37 (m, 2 H), 7.55 (d, 1 H, *J* = 8.0 8.32 (s, 1 H).RMN ^{13}C (75 *MHz, $CDCl_3$*) : δ(ppm) = 102.2.137.9, 111.9, 119.6, 121.1, 123.3, 127.2, 128.9, 130.6, 130.9, 131.0, 136.6.

❖ **3-(naphthalèn-1-ylthio)-1H-indole 2**

91 %, poudre blanche, 192 °C, RMN^{1}H (*300 MHz, $CDCl_3$*) : δ(ppm) = 7.16 (ddd, *J*=8.1,7.1,1.0 Hz, 1H), 7.23-7.41(m,4H), 7.44-7.52(m,2H),7.52-7.60(m,2H), 7.60-7.68(m,2H), 7.69-7.76(m,1H), 8.43(s,1H) . RMN ^{13}C (75 *MHz, $CDCl_3$*) : δ(ppm) = 102.8, 111.6, 119.7, 120.9, 123.1, 124.7, 125.1, 126.3, 126.9, 127.7, 128.2, 129.1, 130.7, 131.3, 133.7, 136.5, 136.7.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

❖ **1-(3-bromophényl)-3-(naphthalèn-1-ylthio)-1H-indole 4**

55 %, huile orange, RMN^{1}H (*300 MHz, $CDCl_3$*) : δ(ppm) =7.20 (ddd,*J*=8.0,7.1,1.0Hz,1H), 7.28-7.46 (m,4H),7.55-7.71 (m,6H), 7.72-7.84 (m,3H), 7.92 (t, *J*= 2.0Hz,1H), 8.02(s,1H). RMN ^{13}C (75 *MHz, $CDCl_3$*) : δ(ppm) =105.1, 110.9, 120.3, 121.8, 122.9, 123.8, 124.1, 125.1, 125.3, 126.5, 127.0, 127.4, 127.7, 128.5, 130.1, 130.3, 131.1, 131.5, 133.3,133.7, 135.9, 136.6, 140.2.

❖ **1-(3-méthoxyphényl)-3-(naphthalèn-1-ylthio)-1H-indole 5**

66%, huile vert, RMN^{1}H (*300 MHz, $CDCl_3$*) : δ(ppm) = 3.93 (s, 3H), 7.02 (ddd, J= 8..3, 2.5, 0.9 Hz, 1H), 7.17-7.26 (m, 2H), 7.25-7.31 (m, 2H), 7.34-7.39 (m, 1H), 7.39-7.47 (m, 3H), 7.48-7.55 (m, 1H), 7.65-7.84 (m, 7H). RMN ^{13}C (75 *MHz, $CDCl_3$*) : δ(ppm) =55.6, 103.9, 110.3, 111.3, 112.7, 116.6, 120.1, 121.5, 123.5, 123.9, 125.0, 125.2, 126.5, 127.0, 127.8, 128.4, 130.4, 130.6, 131.5, 133.8, 133.9, 136.3; 136.8, 140.1, 160.7.

❖ **2-(1-(3-bromophényl)-1H-indol-3-ylthio) benzo[d]thiazole 6**

52%, solide jaune, 146°C, RMN^{1}H (*300 MHz, $CDCl_3$*) : δ(ppm) =7.20-7.31 (m, 1H), 7.31-7.6 (m, 3H), 7.49 (d, *J*= 7.9 Hz, 1H), 7.55 (ddd, *J*= 8.2, 1.2, 1.3 Hz, 1H), 7.57-7.66 (m, 3H), 7.74-7.84 (m, 3H), 7.91 (ddd, *J*= 8.0, 2.1, 0.6 Hz, 1H). RMN ^{13}C (75 *MHz, $CDCl_3$*) : δ(ppm) = 102.6, 111.2, 119.9, 120.9, 121.8, 122.4, 123.3, 123.5, 124.2, 124.4, 126.2, 127.8, 129.5, 130.8, 131.3, 134.7, 135.6, 136.7, 139.8, 154.5, 172.3.

❖ **2-(1-(3-méthoxyphényl)-1H-indol-3-ylthio) benzo[d]thiazole 7**

65%, solide jaune, 114 °C, RMN^{1}H (*300 MHz, $CDCl_3$*) : δ(ppm) = 3.93 (s, 3H), 7.04 (ddd, *J*= 8.4, 2.5, 0.9 Hz, 1H), 7.13-7.22 (m, 2H), 7.23-7.47 (m, 4H), 7.52 (t, *J*= 8.1 Hz, 1H), 7.61 (ddd, *J*= 8.0, 1.3, 0.6, Hz, 1H), 7.70(dt, *J*= 8.1Hz, 1H), 7.78-7.86 (m, 2H), 7.93(ddd, *J*= 8.2, 1.1,0.6 Hz, 1H). RMN ^{13}C (75 *MHz, $CDCl_3$*) : δ(ppm) = 55.6, 101.6, 110.6, 111.5, 113.1, 116.8, 119.7, 120.8, 121.7, 122.1, 123.9, 124.0, 126.0, 129.4, 130.7, 135.0, 135.5, 136.7, 139.6, 154.5, 160.7, 172.8.

Références:

[1]D.L. Priebbenow, C. Bolm, *Chem. Soc. Rev*, **2013**,42 7870–7880,
[2] (a) R. L. Sundberg, Indoles, Academic, London, **1996**; (b) A. Casapullo, G. Bifulco, I. Bruno and R.Riccio, *J.Nat. Prod*., **2000,** 63, 447; (c) G. R. Humphrey and J. T. Kuethe*, Chem. Rev*., **2006**, 106, 2875
[3]C. D. Funk, Nat. *Rev. Drug Discovery*, **2005**, 4, 664.
[4] G. La Regina, M. C. Edler, A. Brancale, S. Kandil, A. Coluccia, F. Piscitelli, E. Hamel, G. De Martino, R. Matesanz, J. F. Díaz, A. I. Scovassi, E. Prosperi, A. Lavecchia, E. Novellino, M. Artico and R. Silvestri, *J. Med. Chem*., **2007**, 50, 2865.
[5] (a) J. P. Berger, T. W. Doebber, M. Leibowitz, D. E. Moller, R.T. Mosley, R. L. Tolman, J. Ventre, B. B. Zhang and G. Zhou, PCT Int. Appl, WO 0130343, 2001; *Chem. Abstr***., 2001**, 134, 320871.
[6] P. C. Unangst, D. T. Connor, S. R. Stabler, R. J. Weikert, M. E. Carethers, J. A. Kennedy, D. O. Thueson, J. C. Chestnut, R. L. Adolphson and M. C. Conroy*, J. Med. Chem.,* 1989, 32, 1360.
[7] (a) Iwasaki, M.; Iyanaga, M.; Tsuchiya, Y.; Nishimura, Y.; Li, W.; Li, Z.; Nishihara,Y. *Chem. Eur. J***. 2014**, 20, 2459; (b) Zou, L. H.; Reball, J.; Mottweiler, J.; Bolm, *C.Chem. Commun.***2012**, 48, 11307; (c) Li, X.; Xu, Y.; Wu, W.;Jiang, C.; Qi, C.; Jiang,H. *Chem. Eur. J.***2014,** 20, 7911; (d) Xu, Y.; Tang, X.; Hu, W.; Wu, W.; Jiang,

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

*H.Green Chem.***2014**, 16, 3720; (e) Qiu, R.; Reddy, V. P.; Iwasaki, T.; Kambe, N. J.Org. Chem. **2015**, 80, 367; (f) Bagdi, A. K.; Mitra, S.; Ghosh, M.; Hajra, A. *Org.Biomol.Chem.* **2015**, 13, 3314;
[8] Mitamura, T.; Iwata, K.; Ogawa, A. *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 3880.
[9] Li, Z.; Hong, L.; Liu, R.; Shen, J.; Zhou, X. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 1343; (b)Guo, Y.-J.; Tang, R.-Y.; Li, J.-H.; Zhong, P.; Zhang, X.-G. *Adv. Synth. Catal.* **2009**,351, 2615;
[10] Chitra, S.; Paul, N.; Muthusubramanian, S.; Manisankar, P. *RSC Adv.* **2012**, 2,1432.
[11] Liu, J.; Li, P.; Chen, W.; Wang, L. *Chem. Commun***. 2012**, 48, 10052
[12] (a) Li, Z.; Hong, J.; Zhou, X. *Tetrahedron* **2011**, 67, 3690; (b) Ge, W.; Wei, Y. *Green Chem.* **2012,** 14, 2066
[13] (a) Chen, M.; Huang, Z. T.; Zheng, Q. Y. *Chem. Commun*. **2012**, 48, 11686; (b) Wu, Q.; Zhao, D.; Qin, X.; Lan, J.; You, *J. Chem. Commun*. **2011**, 47, 9188;
[14] Yang, F. L.; Tian, S. K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 4929.
[15] (a) Maeda, Y.; Koyabu, M.; Nishimura, T.; Uemura, S. *J. Org. Chem.* **2004**, 69,7688; (b) Schlosser, K. M.; Krasutsky, A. P.; Hamilton, H. W.; Reed, J. E.; Sexton, K. *Org. Lett.* **2004**, 6, 819; (c) Cao, H.; Chen, L.; Liu, J.; Cai, H.; Deng, H.; Chen, G.;Yan, C.; Chen, Y. *RSC Adv.* **2015**, 5, 22356; (d) Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Reddy,Y. J. *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 7034;
[16] Yi, S., Li, M., Mo, W., Hu, X., Hu, B., Sun, N., .Shen. *Tetrahedron Letters*,**2016**, 57(17), 1912-1916.
[17] Ameur Messaoud, M. Y.; Bentabed-Ababsa, G.; Hedidi, M.; Derdour, A.; Chevallier, F.; Halauko, Y. S.; Ivashkevich, O. A.; Matulis, V. E.; Picot, L.; Thiéry, V.; Roisnel, T.; Dorcet, V.; Mongin, F. *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, 11, 1475–1485

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

CORRELATION DES PROPRIETES THERMODYNAMIQUES DE QUELQUES SYSTEMES OXYGENES

Manel ZAOUI-DJELLOUL DAOUADJI
MCA, Laboratoire de pollution et traitement des déchets, département de chimie, faculté des mathématiques et sciences de la matière. Université KASDI Merbah-Ouargla 30000, Algérie.
e-mail: maneldaouadji@yahoo.fr // manelzaoui11@gmail.com

Asma KHELLASSI-SEFAOUI
MCB, Laboratoire de pollution et traitement des déchets, département d'hydraulique, Institut des sciences et technologies. CUMaghnia. Tlemcen, Algérie. e-mail: khelassi_asma@yahoo.fr

Saâdia GHELLAI
MCB, Ecole supérieure en sciences appliqués. Tlemcen
e-mail: ghellaisaadia@yahoo.fr

Résumé:
Le présent travail est consacré à la corrélation et la prévision des propriétés thermodynamiques des systèmes binaires dérivés de l'oxygène présentant un intérêt pour la production du biodiesel à l'aide de l'équation d'état cubique CPA, qui est représentée comme étant la combinaison de deux termes, un terme cubique de l'équation d'état SRK (Soave Redlich Kwong) et un autre associatif. Les données expérimentales des équilibres liquide-vapeur disponibles dans la littérature ainsi que les paramètres (a_o, b, …) ont été utilisés pour représenter les propriétés thermodynamiques des systèmes binaires contenant un triol à une pression atmosphérique et une gamme de températures comprise entre (313,15k et 363,15k). La règle de mélange quadratique a été utilisée pour la détermination des paramètres k_{ij}. Les calculs ont permis de montrer que l'équation CPA est capable de représenter correctement les diagrammes d'équilibres des systèmes dérivés de la biomasse. Les résultats obtenus, sont d'une importance particulière puisque les ingénieurs des industries chimiques dépendent des capacités prédictives des équations d'état.

Mots clés: SRK, CPA, Equilibre Liquide-Vapeur, Biodiesel.

Introduction:

L'énergie joue un rôle vital dans le développement de la société humaine et de l'économie et même dans l'amélioration de la qualité de la vie humaine. Cette énergie est principalement consommée sous forme de chaleur et d'électricité, notamment pour les transports. À mesure que la population mondiale augmente, la demande d'énergie continue d'augmenter. Face à cette situation, il est nécessaire de réfléchir à la recherche de sources d'énergie alternatives renouvelables. A l'heure actuelle l'existence de ces énergies se traduit par les photovoltaïques, l'énergie éolienne, l'énergie des eaux et des marées et la biomasse énergie. L'intérêt pour ces sources d'énergie renouvelables permet de relever les défis posés par l'environnement, le changement climatique et la demande croissante d'énergie. Parmi ces différentes formes d'énergie renouvelable, on retrouve la biomasse. Ses ressources sont très diverses : elle peut provenir de l'agriculture, du bois et de ses résidus, des algues, des déchets

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

d'origines animales, etc... L'intérêt pour la biomasse devient de plus en plus important car c'est actuellement le seul organisme capable de répondre à la demande croissante en carburant de transport. La biomasse est susceptible de fournir de la chaleur, de l'électricité, du gaz ou encore des biocarburants via différents procédés de valorisation. Notons que les biocarburants sont issus à partir de matières premières végétales ou animales non fossiles en faisant réagir les triglycérides ou les acides gras avec les alcools en présence ou en l'abscence de catalyseur. L'intérêt principal des biocarburants est de limiter et/ou réduire les émissions tel que les NO_X, la biodégradabilité et le développement durable et à la fois répondre à l'épuisement prévue du pétrole. Le biodiesel est l'un des biocarburants le plus prépondérant. Le procédé de sa production passe par plusieurs étapes pour aboutir au produit anhydre. Or, cette réaction engendre le glycérol comme sous-produit majoritaire. Ce dernier est un composé très intéressant, de par ses multiples applications dans différents domaines.

A cet égard, les procédés de leurs séparation exige la connaissance des différentes propriétés qu'elles soient thermodynamiques ou physicochimiques. L'intérêt porté dans le domaine de la recherche s'observe à travers le nombre important de travaux publiés sur ce sujet à savoir leur synthèse ou de leurs propriétés thermodynamiques et thermophysiques suivi par la modélisation de ces résultats expérimentaux.
L'objectif du présent travail est de corréler et prédire les propriétés thermodynamiques des systèmes binaires contenant le glycérol.

Problématique:

Même si l'expérience est l'étape la plus importante pour prévoir le comportement de n'importe quelle solution et est très essentielle pour l'enrichissement des bases de données, l'utilisation des modèles thermodynamiques reste indispensable pour corréler les données expérimentales des équilibres entre phases et prévoir leur comportement dans des conditions opératoires non-explorées

Le modèle thermodynamique proposé doit reproduire les données expérimentales, pour permettre de décrire le mieux les propriétés souhaitées d'où l'importance du choix de ce modèle. Ce dernier s'effectue selon le niveau de pression, la nature des interactions moléculaires et surtout la disponibilité des données expérimentales. Il convient cependant que seule une comparaison avec les données expérimentales permettra de valider ce choix.

La modélisation thermodynamique d'équilibre liquide-vapeur basée sur les équations d'état SRK (Soave Redlich Kwong) et CPA (Cubic -Plus –Association) a été consacrée aux mélanges binaires contenant le glycérol en présence d'eau et d'alcools à pression atmosphérique. Les données expérimentales des ELV isobares rapportées par la littérature (Oliveira, 2009) ont été utilisées pour comparer la capacité de prédiction et de corrélation de l'équation CPA. (Tableau 1)

SYSTEMES	PRESSION (atm)	REFERENCES
Glycérol(1) + Eau(2)	1	(Oliveira, 2009)
Glycérol(1) + Méthanol(2)		
Glycérol(1) + Ethanol(2)		

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Tableau 1. SYSTEMES ETUDIES

Matériels et méthodes:

Les expressions des équations d'état correspondent généralement à des modèles approchés du comportement qui sont plus ou moins conformes au comportement effectif selon les conditions et les substances considérées.

Les équations d'états cubiques sont principalement dérivées de l'équation d'état développée à l'origine par Van der Waals, comprenant un terme représentant les forces d'attraction et un autre représentant les interactions répulsives; basées sur le modèle de sphère dure. (Fig. 1)

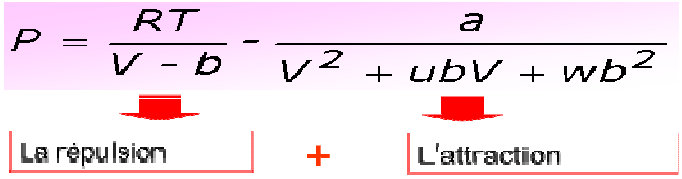


Fig. 1. GENERALISATION DE L'EQUATION DE VAN DER WAALS

Où :
V: le volume molaire
R: la constante universelle des gaz parfaits
T: la température
a: paramètre d'attraction, étant une mesure de l'intensité d'attraction entre molécules.
b: le covolume, représentant la part du volume molaire qui n'est pas réellement disponible à cause de la présence d'autres molécules.

u et w prennent les valeurs entières dans l'intervalle [-2 ,0].

1. *L'équation d'état de Soave- Redlich -Kwong (SRK)*

L'équation d'état SRK (Soave Redlich Kwong) proposée en 1972 s'écrit sous l'expression suivante :

$$P = \frac{RT}{(v - b)} - \frac{a(T)}{v(v + b)} \qquad \textbf{Eq. 01}$$

$$a(T) = 0.42747 \frac{R^2 T_C^2}{P_C} \alpha(T_r) \qquad \textbf{Eq. 02}$$

$$b = 0.08664 \frac{RT_C}{P_C} \qquad \textbf{Eq. 03}$$

Et $\alpha(T_r)$ est exprimée en fonction du facteur acentrique ω comme suit :

$$\alpha(T_r) = [1 + (0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)(1 - T_r^{1/2})]^2 \qquad \textbf{Eq. 04}$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Les deux paramètres a et b (constantes des composés purs) sont estimés à partir des propriétés critiques (T_c et P_c) dans le cas des composés purs. Cependant, leur détermination passe par l'application des règles de mélanges lorsque cette équation estt appliquée au calcul des propriétés thermodynamiques des mélanges. La plus répandue est la règle quadratique ou bien la règle de van der Waals donnée par les expressions suivantes :

$$a = \sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} x_i x_j a_{ij} \qquad \textbf{Eq. 05}$$

$$b = \sum_{i=1}^{N} x_i\, b_i \qquad \textbf{Eq. 06}$$

Et a_{ij} est défini comme suit:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})\sqrt{a_i\, a_j} \quad k_{ij} = k_{ji} \;; k_{ii} = 0 \qquad \textbf{Eq. 07}$$

Où k_{ij} est un paramètre d'interaction ajustable caractérisant le mélange binaire formé par les composants i et j. (Justo-García et al, 2010)

2. Equation d'état CPA (Cubic -Plus –Association)

L'équation CPA a été développée en 1996 par Kontogeorgis *et al.* (Kontogeorgis, 1996). elle est considérée comme étant la combinaison d'une partie physique suggérée par Soave-Redlich-Kwong (SRK) (Soave 1990) et d'une partie associative basée sur la théorie de SAFT (Chapman *et al.* 1990), (Huang *et al.* 1990) pour tenir compte des liaisons associatives.

En termes de pression, CPA s'exprime comme suit:

$$P^{CPA} = P^{SRK} + P^{Assoc} \qquad \textbf{Eq. 08}$$

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)} - \frac{1RT}{2V_m}\left(1 + \rho\frac{\partial \ln g}{\partial \rho}\right) \times \sum_i x_i \sum_{A_i}(1 - X_{A_i}) \qquad \textbf{Eq. 09}$$

Où:

x_i et x_{Ai} représentent respectivement la fraction molaire du composant i et la fraction molaire de la molécule i non liée au site A.

V_m: le volume molaire

g: La fonction de distribution radiale.

R: est la constante des gaz parfaits.

T: la température.

b: le covolume et a (T) le un paramètre d'énergie dépendant de la température.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Pour un corps apolaire, l'équation CPA nécessite trois paramètres (la température critique T_c, la pression critique P_c et le facteur acentrique **ω**). En revanche, s'il s'agit d'un corps associatif, cinq paramètres sont indispensables : les trois paramètres pour la partie physique (a_0, c_1 et b) et les deux paramètres décrivants la partie associative (l'énergie d'association ε_{AiBj} et le volume d'association β_{AB}). Les règles de combinaison classiques de Berthelot Lorenz sont utilisées pour calculer les paramètres croisés du mélange dans le cas du mélange.

$$b_{ij} = \frac{1}{2}(b_{ii} + b_{jj}) \qquad \textbf{Eq. 10}$$

$$a_{ij} = \sqrt{(a_{ii}\, a_{ij})}\,(1 - k_{ij}) \qquad \textbf{Eq. 11}$$

Où k_{ij} est un paramètre d'interaction binaire corrélé sur les données expérimentales.

D'après Folas *et al.* (Folas *et al.* 2005), l'équation d'état CPA peut être appliquée aux mélanges des systèmes associés et non associés, tel que les mélanges contenant de l'eau ou les alcools. (Medeiros *et al.* 2019)

3. *Application des équations d'états SRK & CPA :*

Les calculs d'équilibres de phases ont été effectués en utilisant le logiciel de simulation SPECS. Ce dernier a été développé dans le Centre pour les processus d'équilibre et de séparation de phases (IVC-SEP) au département de Génie chimique-Université technique du Danemark.

Résultats et discussions:

Dans le cadre de ce travail, la règle de mélange quadratique a été utilisée pour la détermination des paramètres binaires d'interactions k_{ij}. (Tableau 2)

SYSTEMES	k_{ij}	REFERENCES
Glycérol(1) + Eau(2)	-0.280	(Oliveira, 2009)
Glycérol(1) + Méthanol(2)	-0.041	
Glycérol(1) + Ethanol(2)	-0.025	

Tableau 2. VALEURS DE k_{ij} CORESPONDANTS AUX SYSTEMES BINAIRES ETUDIES

L'évolution des températures en fonction de la fraction molaire en glycérol pour chaque système est graphiquement schématisée sur les figures (2-4). D'après ces figures, il est clair que CPA a reproduit correctement les valeurs expérimentales pour tous les systèmes binaires.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

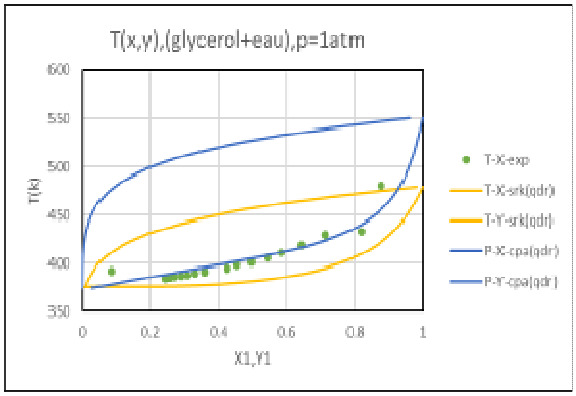


Fig. 2. Modélisation d'équilibre ELV de l'isobare (P=1atm) du système glycérol (1) + eau (2)

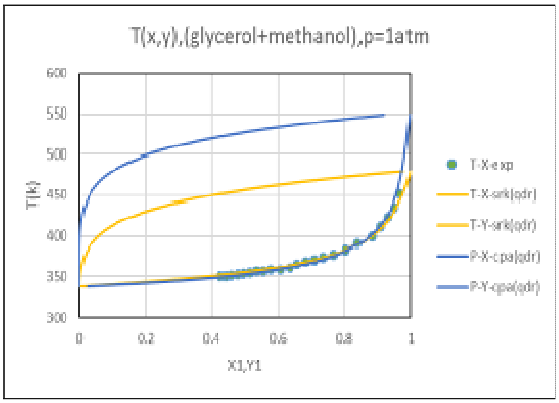


Fig. 3. Modélisation d'équilibre ELV de l'isobare (P=1atm) du système glycérol (1) + méthanol (2)

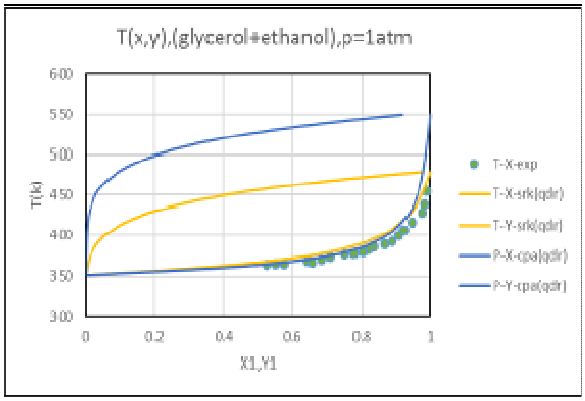


Fig. 4. Modélisation d'équilibre ELV de l'isobare (P=1atm) du système glycérol (1) + éthanol (2)

Tandis que pour SRK, son application n'a pas permis la restitution des données mesurées à cause du grand écart entre le calcul et l'expérience pour tout l'intervalle de température. Cet écart est dû à la complexité des systèmes vis à vis la présence des groupements hydroxyles attribuée aux effets intermoléculaires et intramoléculaires qui ne sont pas pris en compte par cette équation par exemple l'effet de proximité et d'association.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Conclusion:

Les isobares T-x(P) expérimentales et celles corrélés par l'équation CPA sont presque superposables dans toute la gamme de composition pour tous les systèmes binaires étudiés dans ce travail. Par contre les résultats obtenus après modélisation par l'équation SRK présentent une déviation par rapport aux données expérimentales, dues aux associations existantes entre molécules.

La présence des interactions intermoléculaires tel que les ponts d'hydrogènes est responsable des forts écarts de ces solutions par rapport à l'idéalité. Ces liaisons peuvent s'établir entre molécules de même nature (auto-association) ou de nature différente (association croisée) comme dans le cas des solutions aqueuses du glycérol. En d'autres termes, elles dépendent fortement de **la nature des espèces** mises en jeu, de **la composition** et de **la température.**

Références:

- **Chapman W.G., Gubbins K.E., Jackson G., Radosz M.** (1990), *New reference equation of state for associating liquids*, Industrial Engineering & Chemical Research **29:** 1709–1721.
- **Folas G.K., Gabrielsen J., Michelsen M.L., Stenby E.H., Kontogeorgis G.M.** (2005) *Application of the cubic-plus-association (CPA) equation of state to cross-associatingsystems*, Ind. Eng.Chem. Res. **44:** 3823–3833.
- **Huang S.H., Radosz M.** (1990) *Equation of State for Small, Large, Polydisperse, and Associating Molecules,* Ind. Eng. Chem. Res. **29:** 2284-2294.
- **Justo-García D. N., García-Sánchez F., Díaz-Ramírez N. L., Díaz-Herrera E.** (2010) *Modeling of three-phase vapor–liquid–liquid equilibria for a natural-gas system rich in nitrogen with the SRK and PC-SAFT EoS*., Fluid Phase Equilibria **1:** 92-96.
- **Kontogeorgis G.M., Voutsas E., Yakoumis I., Tassios D.P.** (1996) *An equation of state for associating,* fluids, Ind. Eng. Chem. Res. **35:** 4310-4318.
- **Medeiros J. L., Oliveira Arinelli L., Teixeira A. M., Araújo O. D. Q. F.** (2019) *Offshore Processing of CO_2-Rich Natural Gas with Supersonic Separator,* Springer International Publishing.
- **Oliveira M. B., Teles A. R. R., Queimada A. J., Coutinho J. A. P.** (2009) *Phase equilibria of glycerol containing systems and their description with the Cubic-Plus-Association (CPA) Equation of State*, Fluid Phase Equilibria **280(1-2):** 22-29.
- **Soave G.** (1972) *Equilibrium constants from a modified Redlich–Kwong equation of state*, Chem. Eng. Sci. **27:** 1197–1203.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

PROPRIETES THERMIQUES DE LA CHAINE ISOTOPIQUE DU GE EN PRESENCE DE L'APPARIEMENT ISOVECTORIEL

BELABBAS MOHAMED
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE, DEPARTEMENT DE PHYSIQUE, UNIVERSITE DE HASSIBA BENBOUALI-CHLEF
LABORATOIRE DE MECANIQUE ET ENERGETIQUE

BOUTAMI KENZA
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET INFORMATIQUE, DEPARTEMENT DE PHYSIQUE, UNIVERSITE DE HASSIBA BENBOUALI-CHLEF
LABORATOIRE DE MECANIQUE ET ENERGETIQUE

Résumé:
Ce travail consiste à étudier l'effet d'appariement isovectoriel à température finie sur quelques grandeurs thermodynamiques à savoir ; l'énergie et l'entropie pour la chaîne isotopique du noyau de Germanium où $32 \le N \le 38$. L'effet de masse et de la forme nucléaire sur la persistance de l'appariement isovectoriel a été aussi traité. L'ensemble de cette étude est basée sur la résolution d'équations du gap les plus générales en présence de l'appariement isovectoriel à température non nulle. Les résultats montrent l'importance de cet effet et la nécessité de le prendre en compte dans l'évaluation des différentes grandeurs thermodynamiques pour les noyaux pair-pairs où $N \cong Z$ et telle que $0 \le T \le T_{cnp}$ et il devient négligeable pour des valeurs de N nettement supérieures de Z $N - Z > 2$.

Mots Clés: Appariement isovectoriel; température; intégrale de chemin; quantités thermodynamiques.

Introduction:

Au cours de la dernière décennie, l'étude des corrélations d'appariement neutron-proton (np) a fait l'objet de nombreux travaux (cf. e.g. [1]-[6]) en raison des progrès expérimentaux dans la région des noyaux de masse intermédiaire tels que N≃Z en raison de nouvelles installations de production de faisceaux d'ions radioactifs. L'étude de ces noyaux riches en protons, est intéressante, non seulement du point de vue de la structure nucléaire, mais également sur le plan de l'astrophysique nucléaire. En effet, on s'attend à ce que ce type de noyaux soit synthétisé lors du processus de capture rapide d'un proton (rapid-proton capture process, (rp process)) dans conditions rencontrées en astrophysique [7],[8]. De plus, la plupart de ces noyaux, ne sont pas accessibles sur le plan expérimental. Par conséquent, beaucoup de calculs d'intérêt astrophysique dépendent de la précision des prévisions des propriétés nucléaires. Dans les noyaux pour lesquels N≃Z , les niveaux de Fermi des systèmes neutron et proton sont énergétiquement voisins et l'on s'attend donc à ce que les corrélations d'appariement neutron-proton (np) jouent un rôle significatif dans leur structure. Il semble que ces corrélations soient, au moins, aussi importantes que les corrélations d'appariement entre particules identiques.

Récemment, une étude intéressante a le but d'étudier le comportement thermique des corrélations d'appariement np de type isovectoriel où les équations du gap ont été établi explicitement tout en basant sur le formalisme de l'intégrale de chemin et résolues dans le cadre du modèle schématique [9]. Juste après, un autre travail consiste à étudier l'évolution thermique des grandeurs thermodynamiques à savoir l'énergie total, l'entropie et la capacité calorifique en

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

présence de l'appariement isovectoriel, ces grandeurs ont été évaluées numériquement aussi bien dans le cadre d'un modèle schématique que pour des noyaux pair-pairs tels que N=Z.
Le présent travail a le but d'exploiter le modèle théorique cité dans les références [9] et [10] pour étudier à la fois, l'effet de l'appariement np sur les grandeurs thermodynamique des isotopes pair-pairs du noyau de Germanium (Ge) avec les nombres de masse A=64-76 et l'effet de la masse et la forme du noyau sur la persistance de ce type de corrélations à température finie dans cette chaine isotopique.

Modèle théorique

A. Hamiltonien

Dans le formalisme de la seconde quantification et du spin isotopique, un système de N neutrons et Z protons totalement appariés est décrit par l'hamiltonien [9] :

$$H = \sum_{\nu>0,t} \varepsilon_{\nu t}\left(a^{+}_{\nu t}a_{\nu t} + a^{+}_{\tilde{\nu}t}a_{\tilde{\nu}t}\right) + H_{nn} + H_{pp} + H_{np} \qquad (1)$$

où t est l'indice correspondant à la composante du spin isotopique (t=n,p). $a^{+}_{\nu t}$ et $a_{\nu t}$ représentent respectivement les opérateurs de création et d'annihilation de la particule dans l'état $|\nu t\rangle$, d'énergie $\varepsilon_{\nu t}$; et $a^{+}_{\tilde{\nu}t}$ et $a_{\tilde{\nu}t}$ ceux de son renversé par rapport au sens du temps $|\tilde{\nu}t\rangle$, ayant la même énergie et $H_{tt'}$ désigne l'interaction résiduelle de corrélation d'appariement entre deux types de particules t et t′, donné par:

$$H_{tt'} = -G_{tt'}\sum_{\nu\mu>0} P^{+}_{\nu tt'}P_{\nu tt'} \quad , \qquad t,t' = n,p \qquad (2)$$

Avec

$$P^{+}_{\nu tt} = a^{+}_{\nu t}a^{+}_{\tilde{\nu}t} \quad , \quad P^{+}_{\nu np} = \left(a^{+}_{\nu p}a^{+}_{\tilde{\nu}n} + a^{+}_{\nu n}a^{+}_{\tilde{\nu}p}\right) \qquad (3)$$

Et où $G_{tt'}$ caractérise l'intensité de la force d'appariement supposée indépendante des niveaux.

Ce problème n'admet pas en général de solution exacte, il est alors résolu approximativement en imposant la conservation en moyenne du nombre de particules, à la fois pour le nombre de protons et le nombre de neutrons.

On introduit alors un hamiltonien auxiliaire H', tel que:

$$H' = H - \sum_{t=n,p}\lambda_t N_t \qquad (4)$$

où les λ_t sont des paramètres de Lagrange et où les N_t sont les opérateurs nombre de particules :

$$N_t = \sum_{\nu>0}\left(a^{+}_{\nu t}a_{\nu t} + a^{+}_{\tilde{\nu}t}a_{\tilde{\nu}t}\right) \qquad (5)$$

On a donc :

$$H' = H_0 + H_1 \qquad (6)$$

avec

$$H_0 = \sum_{\nu>0,t}\tilde{\varepsilon}_{\nu t}\left(a^{+}_{\nu t}a_{\nu t} + a^{+}_{\tilde{\nu}t}a_{\tilde{\nu}t}\right) \qquad (7)$$

où $\tilde{\varepsilon}_{\nu t} = \varepsilon_{\nu t} - \lambda_t$ et $H_1 = \sum_{t=n,p} H_{tt} + H_{np}$.

B. Grande fonction de partition et les équations du gap

Lorsque le système est en équilibre thermodynamique, la plupart de ses propriétés sont déduites de sa grande fonction de partition quantique:

$$Z = Tre^{-\beta H'} \qquad (8)$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Le calcul de trace dans la l'équation (8) est longue et très compliqué pour cela on invite le lecteur de revoir la référence [9] pour plus de détails.
Dans le cadre de l'approximation de chemin statique, le calcul de la trace dans (8) devient [9] :

$$Z = \iiint dz_{nn} dz_{pp} dz_{np} \exp(-\beta F) \qquad (9)$$

Où F désigne l'énergie libre F du noyau chaud (voir réf. [9])
Les équations peuvent obtenir tout en basant sur l'approximation au point de selle qui consiste à donner la contribution dominante à la fonction de partition. Elle conduit aux équations :

$$\frac{\partial F}{\partial \overline{z}_{nn}} = \frac{\partial F}{\partial \overline{z}_{pp}} = \frac{\partial F}{\partial \overline{z}_{np}} = 0 \qquad (10)$$

Et à leurs tours, elles conduisent à l'expression explicite des trois premières équations du gap [9] et en ajoutant les deux équations donnant la conservation du nombre de particules (neutron ou proton), on obtient un système de six équations non linéaires et couplées dont les inconnues sont les trois paramètres du gap (Δ_{nn}, Δ_{pp} *et* Δ_{np}) et les deux niveaux de Fermi λ_n et λ_p .

Grandeurs thermodynamiques

L'approximation au point de selle, nous permet d'établir l'expression de la grande fonction de partition ce qui conduit à déterminer toutes les grandeurs thermodynamiques du système chaud via les relations :

L'énergie du système : $E = -\left.\frac{\partial \log Z}{\partial \beta}\right|_{\alpha_t = cte}$, $\alpha_t = \lambda_t \beta$.

L'entropie du système: $S = \log Z + \beta E - \mu_n N_n - \mu_p N_p$

Les expressions explicites de ces grandeurs sont bien détaillées et discutées dans la référence [10].

Résultats et discussions :

Les grandeurs statistiques à savoir l'énergie et l'entropie ont été numériquement étudiées en utilisant les énergies du champ moyen de Wood-Saxon. C'est un champ réaliste qui a été déduit d'une distribution de densité nucléaire de type Fermi à symétrie axiale [11]. La déformation est caractérisée par les paramètres d'élongation c et d'étranglement h du noyau [12]. Ces derniers peuvent être reliés par des relations non linéaires aux paramètres habituels β_2 et β_4 de Bohr-Mottelson ou aux paramètres ε_2 et ε_4 de Nilsson [13] par les conditions habituelles de conservation du volume nucléaire et du rapport des fréquences.

Pour assurer une stabilité des calculs, nous avons inclus tous les niveaux du champ moyen à particules indépendantes correspondant un nombre maximal de couches $N_{\max} = 12$. Nous avons également supposé que les énergies de ces niveaux sont indépendantes de la température dans un gamme de température moins de $5MeV$ [14]. Nous nous sommes restreints dans le présent travail aux noyaux pair-pairs de la chaine isotopique du noyau de Germanium ($_{32}$Ge) et pour lesquels les valeurs des paramètres du gap peuvent être déduites des valeurs des masses expérimentales. Ces paramètres ont été calculés à partir des différences de masses des noyaux pair-impairs [15].
Dans la deuxième étape, on a déterminé les valeurs empiriques des constantes d'appariement G_{nn}, G_{pp} *et* G_{np} (voir le tableau 1), qui sont solutions des équations du gap à température nulle et qu'ils correspondent aux valeurs des paramètres du gap empiriques. On a cité dans le même tableau.1, la valeur du paramètre de déformation expérimental de chaque isotope qui a été pris de la table de masses de Möller [16].

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

	Cas d'appariement isovectoriel						FT -BCS		déformation
Isotope	Δ_p^{exp}	Δ_n^{exp}	Δ_{np}^{exp}	G_p^{exp}	G_n^{exp}	G_{np}^{exp}	G_p^{exp}	G_n^{exp}	β_2
^{64}Ge	1.807	2.141	1.498	0.1261	0.1378	0.0719	0.1279	0.1331	0.219
^{66}Ge	1.586	1.859	0.816	0.1284	0.1302	0.0750	0.1226	0.1291	0.229
^{68}Ge	1.609	1.882	0.630	0.1178	0.1280	0.0694	0.1269	0.1288	-0.275
^{70}Ge	1.551	1.866	0.594	0.1312	0.1385	0.0761	0.1263	0.1241	-0.241

Tableau. 1 : Les valeurs empiriques des paramètres du gap Δ_{nn}, Δ_{pp} *et* Δ_{np} et les constantes de la force d'appariement G_{nn}, G_{pp} *et* G_{np} exprimées en MeV , à température nulle pour la chaine isotopique du noyau Ge.

Le comportement général de la courbe $\Delta_{np}(T)$ est similaire à celui de $\Delta_{nn}(T)$ et $\Delta_{pp}(T)$ (voir Fig.1). Cependant la décroissance de cette fonction au voisinage de T_{cnp} est beaucoup plus rapide que dans le cas du modèle FT-BCS. D'autre part les fonctions $\Delta_{nn}(T)$ et $\Delta_{pp}(T)$ qui étaient légèrement constantes pour $0\leq T\leq T_{cnp}$ montrent une décroissance rapide dès que T est plus grand que T_{cnp} en présentant la même allure de décroissance que $\Delta_{np}(T)$.

De plus on constate, que les valeurs critiques T_{cn} et T_{cp} sont nettement supérieures que leurs homologues de la méthode classique FTBCS.

Finalement quand $\Delta_{np}=0$ on a un changement brusque de la transition de phase. Comme dans le cas de l'appariement entre particules identiques ce changement soudain de phase [17], [18] pourrait être éventuellement amorti si l'on inclut les fluctuations quantiques qui ont été négligées dans l'évaluation de la fonction partition à cause de l'utilisation de l'approximation statique. (voir Ref.[9]). Les fluctuations du nombre de particules, dues au non conservation de ce dernier, pourraient également contribuer à ce changement comme cela a déjà été souligné dans la Ref. [19]. L'effet de la forme du noyau est bien claire dans ces isotopes. En effet, à température nulle, on s'attend que les trois paramètres du gap de l'isotope ^{68}Ge doivent étre inférieures de leurs homologues de l'isotope ^{66}Ge [20] mais c'est pas le cas et ça est due essentiellement du changement de la forme allongée (Prolate) du ^{68}Ge à la forme aplatie (Oblate) du noyau ^{68}Ge.
Dans la figure fig.2 montre que le comportement de l'énergie est différent de celui de la méthode FTBCS. En effet E est quasiment constante pour $T<T_{cnp}$ et croit très rapidement dès que $T= T_{cnp}$, ce qui correspond à des valeurs nulles du paramètre Δ_{np}. On note également que l'effet d'appariement np diminue l'énergie, comparée à celle obtenue par la méthode FTBCS. Les températures critiques T_{cn} et T_{cp} sont elles aussi légèrement supérieures à celles de la même méthode en plus de l'écart dû au décalage des valeurs de T_{cn} et T_{cp}. Dans tous les isotopes étudiés, l'accroissement de l'énergie est plus important pour $T= T_{cnp}$ que pour T_{cn} ou T_{cp}.

Les effets de l'appariement isovectoriel sur l'entropie sont différents d'un isotope à un autre comme on peut le constater sur la figure fig3. Cependant dans chaque cas l'écart entre les courbes de l'appariement np et celles de la méthode FTBCS, dans la région $T_{cnp}<T<T_{cn}$, est dû au décalage des valeurs de T_{cp} et T_{cn} comme nous l'avons déjà mentionné dans le cas de l'énergie. Dans la région $0\leq T\leq T_{cnp}$, la différence entre les deux modèles n'apparait que si la valeur de T_{cnp} (et donc celle de $\Delta_{np}(0)$) est assez importante, comme dans le cas des isotopes ^{64}Ge et ^{70}Ge.

Pour les isotopes ^{66}Ge et ^{68}Ge, et dans la région dans laquelle l'effet np est effectif, l'entropie est nulle et les deux modèles ne présentent aucune différence importante. Notons dans ce cas, que les courbes du présent modèle présentent un comportement similaire à celles déjà obtenues par Z. Kargar [19] pour les noyaux ^{96}Mo et ^{97}Mo. Ces dernières ont été obtenues en extrayant d'abord les capacités calorifiques à partir des densités de niveaux expérimentales pour en déduire par la suite l'entropie.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

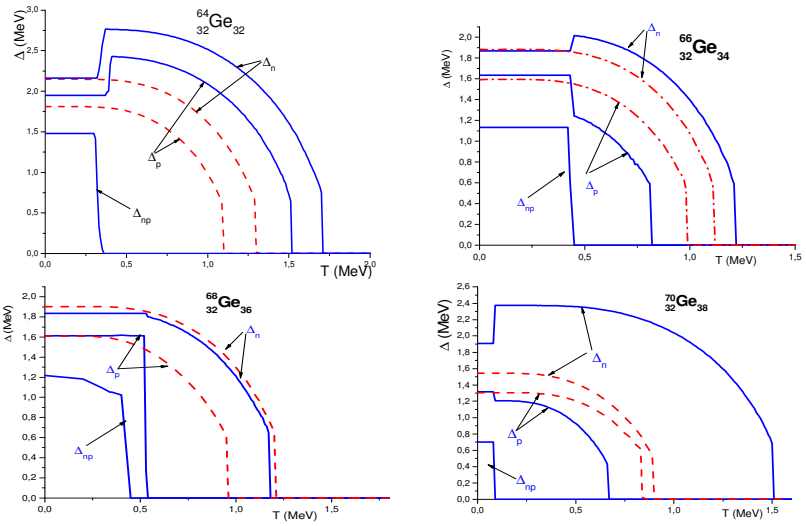


Fig. 1 : Variations des différents paramètres du gap des isotopes ^{64}Ge, ^{66}Ge, ^{68}Ge et ^{70}Ge . Les lignes continues correspondent à l'appariement isovectoriel et les tirets à l'appariement entre particules identiques.

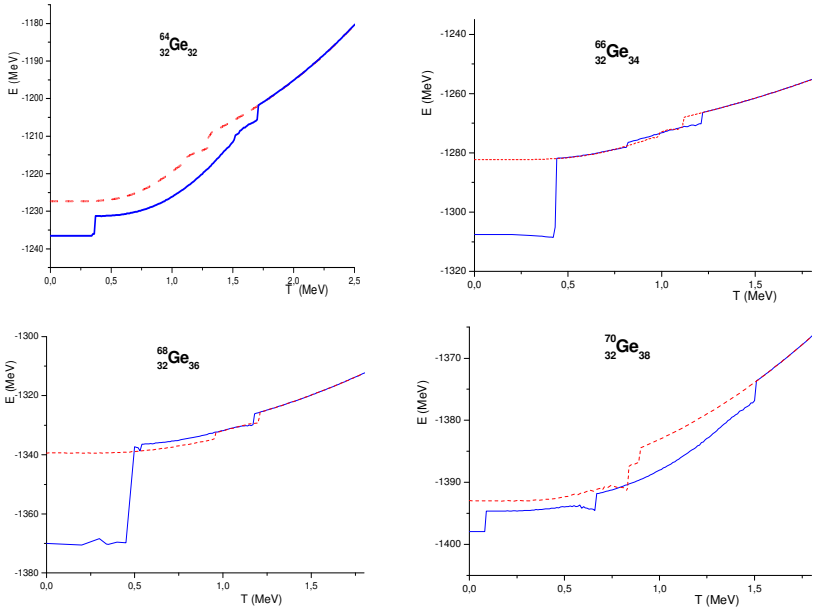


Fig. 2 : Variation de l'énergie totale des isotopes ^{64}Ge, ^{66}Ge, ^{68}Ge et ^{70}Ge . Les lignes continues correspondent à l'appariement isovectoriel et les tirets à l'appariement entre particules identiques.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

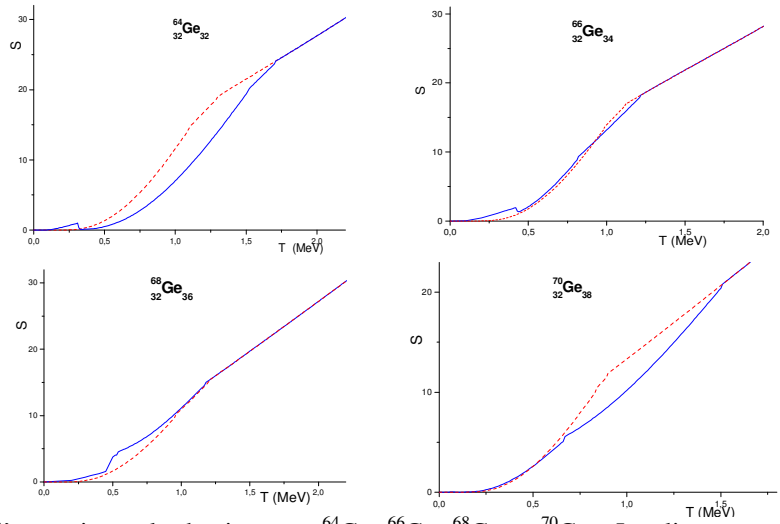


Fig. 3 : Variation de l'entropie totale des isotopes ^{64}Ge, ^{66}Ge, ^{68}Ge et ^{70}Ge . Les lignes continues correspondent à l'appariement isovectoriel et les tirets à l'appariement entre particules identiques.

Conclusion:

Nous avons étudié dans ce travail l'influence des corrélations d'appariement du type isovectoriel (cas T=1 dans le langage de l'isospin) sur les grandeurs statistiques habituelles qui sont l'énergie et l'entropie de la chaine isotopique de germanium pour laquelle le nombre de neutrons est voisin de celui des protons (N≃Z).

Dans ce but, nous avons résolu les équations du gap à température finie en incluant l'appariement isovectoriel dont les solutions servent à calculer les différentes grandeurs statistiques des isotopes de Ge. D'après la table de masse de Moller, on a calculé les valeurs expérimentales des paramètres du gap à température nulle qui nous ont permis de calculer, grâce aux équations du gap, les valeurs expérimentale des constantes d'appariement ($G_{tt'}$).

On constate un changement d'allure de Δ_{nn} et Δ_{pp} à partir de $T=T_{cnp}$ (valeur critique de la température). De plus, les valeurs des températures critiques, T_{cnn} et T_{cpp}, dans le cas de l'appariement np sont différentes de celles en l'absence de cet effet. D'autre part, il apparait que l'influence de l'appariement np persiste même au-delà de T_{cnp}.

Les grandeurs thermodynamiques ont ensuite été étudiées numériquement en fonction de la température. Il a été montré que l'effet np sur ces grandeurs est non négligeable. En outre, les positions des températures critiques sont nettement mises en évidence dans les graphes de l'énergie et de l'entropie. Les températures critiques dans ce cas, sont généralement supérieures à celles de la théorie FTBCS et l'influence de ce type d'interaction persiste même au-delà de la température critique correspondante.

Nos calculs montrent que l'effet de ce type d'appariement devient négligeable pour des grandes valeurs de N et il est sensible à la forme du noyau (ablatie ou allongé) ce qui nous implique d'en tenir compte dans toute évaluation d'observables des noyaux riches en protons.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

References:

[1] A. Goodman, Adv. Nucl. Phys. 11 (1979) 263.
[2] O. Civitarese and M. Reboiro, Phys. Rev. C56 (1997) 1179.
[3] O. Civitarese, M. Reboiro and P. Vogel, Phys. Rev. C56 (1997) 1840.
[4] F. Simkovic, Ch. C. Moustakidis, L. Pacearescu and A. Faessler, Phys. Rev. C68 (2003) 054319.
[5] J. Engel, S. Pittel, M. Stoitsov, P. Vogel and J. Dukelsky, Phys. Rev. C55(1997) 1781.
[6] A. L. Goodman, Phys. Rev. C60 (1999) 014311.
[7] Y. Sun, Eur. Phys. J. A20 (2004) 133.
[8] K. Kaneko and M. Hasegawa, Phys. Rev. C72 (2005) 031302(R).
[9] M. Fellah, N.H. Allal, M. Belabbas, M.R. Oudih and N. Benhamouda , Phys. Rev. C76 (2007) 047306.
[10] M . Belabbas, M. Fellah, N.H. Allal, N. Benhamoud a, I. Ami and M .R. Oudih , Int. J. Mod . Phys . E19 (2010)1973.
[11] H.C. Pauli, Phys. Rev. C7(1973)37.
[12] N.H. Allal and M. Fellah, Phys. Rev. C50 (1994) 1404.
[13] S. G. Nilsson , C. F. Tsang, A. Sobiczewski, I. L. Lamm, P. Möller and B. Nilsson, Nucl. Phys. A131(1969)1.
[14] M. Brack and P. Quentin, Nucl. Phys. A361 (1981) 35.
[15] F. Simkovic, Ch. C. Moustakidis, L. Pacearescu and A. Faessler, Phys. Rev. C68 (2003) 054319.
[16] P. Möller and J.R. Nix, Atomic Data and Nuclear Data Tables 59 (1995) 185.
[17] R. Rossignoli, N. Canosa and J.L. Egido, Nucl. Phys. A605 (1996).
[18] K. Kaneko and M. Hasegawa, Phys. Rev. C72 (2005) 031302(R).) 1.
[19] Z. Kargar, Phys. Rev. C75 (2007) 064319.
[20] F. Simkovic et al, Phys. Rev. C68 (2003) 054319.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Optimization of operating parameters on the adsorption of Methylene Blue. Application of the response surface method.

Salima Bendebane
1, Dr, National higher school of mines and metallurgy of Amar laskri-Annaba, Laboratory LOMOP
salima.bendebane@ensmm-annaba.dz

Hawa BENDEBANE
2, PhD, Department of Chemistry- Annaba- Algeria, Laboratory LNCTS,
bendebanehawa@yahoo.fr

Farida Bendebane
3, Dr, Department of Chemistry- Annaba- Algeria, Laboratory LOMOP,

Fadhel Ismail
4, Pr, Laboratory LOMOP, Department of Process Engineering Annaba- Algeria
ismailfadhel@yahoo.fr

Abstract:
In the aim of removing methylene blue from the aqueous solutions, a sorption process was carried out using the palm petiole as a biosorbent.
Chemical activation tests were performed using the oxidants: H_2O_2 and $K_2S_2O_8$.the results show that the activation with H_2O_2 gives a better removal yields. Based on experimental of design by the Box-Behnken design, a theoretical yield of 78.04% was found under the following conditions: an initial concentration of $[MB]_0$ = 2 ppm; a stirring speed = 400 rpm and a mass of the adsorbent = 0.05g.

Keywords: Adsorption, MB, optimization, Box-Behnken, modeling, activation.

Introduction:

Given the ease of synthesizing and manufacturing a dye, man has tried to include them in many industries such as: textiles, stationery, cosmetics and food (Mahmoodi 2009a), (Mahmoodi 2009b), (Mahmoodi 2008), (Ali 2001), (Pokhrel 2004), (Thompson 2001), (Robinson 2001), (Banat 1996) despite their toxic power. Indeed, they can cause many problems in the environment and on human health (Chen 2003), (Heiss 1992), hence the benefit of treating wastewater from these industries.
There are many treatment processes that can be used for the removal of dyes from wastewater including : coagulation and flocculation (Wu 2015), (Lee 2006), (Zonoozi 2009), (Zahrim 2013), (Souhaimi 2011), membrane filtration (Jiraratananon 2000), (Koyuncu 2002), chemical oxidation (Clark 1994), Liu 2006), Ghodbane 2014)), extraction (Bendebane 2016) ozonation (Baban 2010), (Lee 2006), ion exchange and electrochemical methods (Soloman 2009), (Bahadir 2008) and adsorption (Rangabhashiyam 2013), (Bendebane 2021), etc. Among these processes, adsorption remains one of the most widely used techniques due to its convenience and simplicity of application (Uzun 2006), (Shawabkeh 2003), (Mouzdahir 2007). In this study, adsorption appears

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

to be a very interesting alternative method to conventional physicochemical processes, using natural waste materials of vegetable origin which are often little or poorly valued.

Many studies focus on the use of certain adsorbents from natural waste, as an example: sawdust (Rafatullah 2010), (Bouziane 2012), walnut shells (Miyah 2018), orange peel (Annadurai 2002) or wheat waste (Bulut 2006), these adsorbents are natural materials available in large quantities and at low prices.
In this study the palm petiole was used as a new naturel adsorbent to remove a cationic dye (MB) from aqueous solutions. The adsorbent tested was collected from the region of Oued Souf-Algeria. Indeed, to evaluate the performance of this adsorbent we study the effect of different factors such as the stirring speed, the mass of the l adsorbent and the initial concentration of the pollutant.

Experimental:

Adsorbate: Methylene bleu dye

Methylene bleu (MB) dye was purchased from Sigma-Aldrich. The dye was chosen as adsorbate because it is usually used nowadays and is regarded as dye contaminant in the discharged effluent. The characteristics and chemical structure of the dye is listed in Table 1 and Fig.1, respectively.

Generic name	Basic blue 9
Abbreviation	MB
Commercial name	Methylene bleu
Family	Basic dye
Molecular formula	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Molecular weight (g/mol)	319.85
Solubility in water (g/L)	40 at 20°C
λ_{max} (nm)	665
Chemical name (IUPAC)	Chlorure de bis-(dimethylamino)- 3,7 phenazathionium
Chemical classification	Thiazine

Table 1. The physical and chemical characteristic of MB dye.

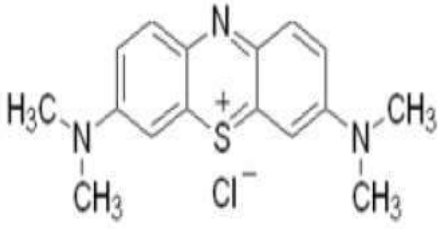


Fig1. Chemical structure of methylene bleu (MB) dye.

Preparation and characterization of activated palm petiole

In the present study, the palm petiole was collected from Algerian sahara exactly from the region of Oued-souf. The substrate undergoes pretreatment before activation. In fact, the sorbent was dried under the sun's rays and then it was crushed and sieved to obtain a proposed particle size. Then it was washed several times with distilled water to remove fine particles from the material and the reddish color until the washing water remains crystalline. The sorbent was dried in an oven at 50 °C until constant weight. Finally, the palm petiole was

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

activated using the following oxidants H_2O_2 (Sigma Aldrich, 30%) and $K_2S_2O_8$ (Pubchem, ≥99).

The procedure adopted to activate the sorbent is as follows: 10 grams of the adsorbent are mixed with 2 L of the oxidizing solution of 0.5 N concentration at room temperature for 24 hours (Doğan 2009), (Gobi 2011), (Jumasiah 2005), (Aysu 2015), (Tzong-Horng 2010), (Ahmed 2012), (Basta 2011), (Boonamnuayvitaya 2004), (Ibañez 2002), (Tchuifon 2016). Afterwards, the mixture was washed with distilled water to remove excess oxidant, before undergoing filtration through filter paper then drying in the open air.

Batch equilibrium and kinetic studies

Adsorption experiments were performed in a backer of 250 mL capacity. Temperature was kept constant using a thermostatic bath. The tests were performed by contacting a certain mass of adsorbent with 100 mL of desired concentration of cationic dye.

The residual concentration of the MB was analyzed by the spectrophotometric method using a visible spectrophotometer (CecoMAM) set at a wave-length of 665 nm, corresponding to a maximum absorbance determined experimentally.

Dye removal, $Y_{exp.}$(%), was obtained by equation 1:

$$Y_{exp.}\,(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \qquad (1)$$

Where C_0 and C_{eq} are the initial and the equilibrium liquid-phase concentrations of MB (mg L^{-1}) respectively.

Planning of sorption experiments:

The Box-Behnken was chosen to study the sorption of methylene blue by the palm petioles. The results obtained must undergo a statistical processing necessary to be able to study the effects of each parameters on the percentage of dye elimination, to model the response in the form of polynomials and to determine the optimal conditions for a better yield. These effects will therefore be statistically analyzed by studying the variance in relation to the various experimental tests. Subsequently, the mathematical model will be determined by analyzing the polynomial regression of the response as a function of the various factors and the effects studied. The results will be tested for normality before being represented on the contour surfaces and response surfaces. Finally, the optimal conditions will be determined by the mathematical model and will be verified experimentally.

The factors studied and their levels are presented in Table 2.

Parameters	**$[MB]_0$ (ppm)**	**w (rpm)**	**m_{ads} (g)**
Minium	2	0	0.01
Middle	6	200	0.03
Maximum	10	400	0.05

Table 2. Experimental domain of each factor.

The experimental matrix taken in this first plan was given by the software Minitab 18. The experimental tests are repeated at least twice (see Table 3).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Test	$[MB]_0$ (ppm)	w (rpm)	m_{ads} (g)	$Rdt_{thé}$ (%)	Rdt_{exp} (%)
01	6	200	0.30	39.89	39.86
02	6	400	0.50	63.39	62.71
03	2	0	0.30	47.46	44.62
04	6	0	0.10	31.45	32.12
05	6	200	0.30	39.66	39.86
06	2	200	0.10	52.67	54.84
07	6	0	0.50	38.04	42.05
08	10	200	0.10	20.39	21.56
09	2	200	0.50	67.95	66.79
10	6	400	0.10	54.13	50.13
11	10	0	0.30	13.45	11.61
12	10	400	0.30	27.13	29.98
13	6	200	0.30	40.01	39.86
14	2	400	0.30	63.09	64.93
15	10	200	0.50	34.28	32.12

Table 3. Experimental matrix.

Choice of adsorbent:

In order to choose the best adsorbent capable of removing more dye, preliminary tests have been examined (T = ambient; w =400 rpm, m_{ads}= 0.01g, $V_{solution}$= 100 mL, $[BM]_0$ = 10 ppm). It was found that the adsorbent activatd whith the hydrogen peroxide gives the best removel yields of methylene blue. This is possibly due to the existence of the many pores in the adsorbent which result from the action of H_2O_2 (fig.3) (El-Halwany 2010). It was also found that with H_2O_2 the equilibrium time is reached faster when compared with other adsorbents (fig. 2).

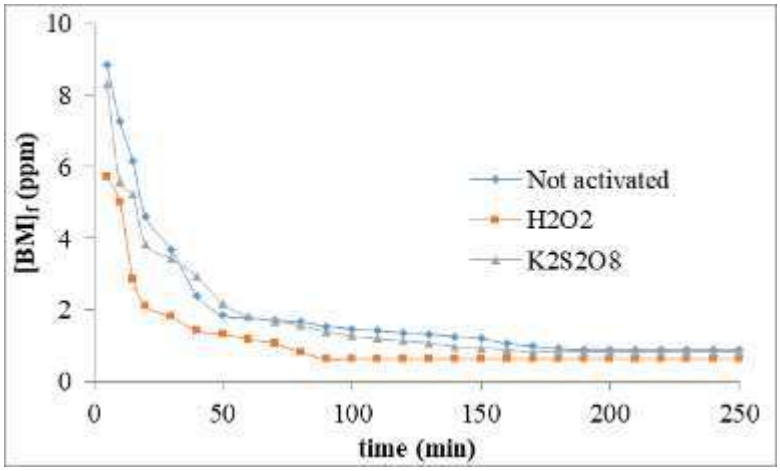


Fig2. Preliminary tests to choose the best adsorbent (T = ambient; w =400 rpm, m_{ads}= 0.01g, $V_{solution}$= 100 mL, $[MB]_0$ = 10 ppm)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

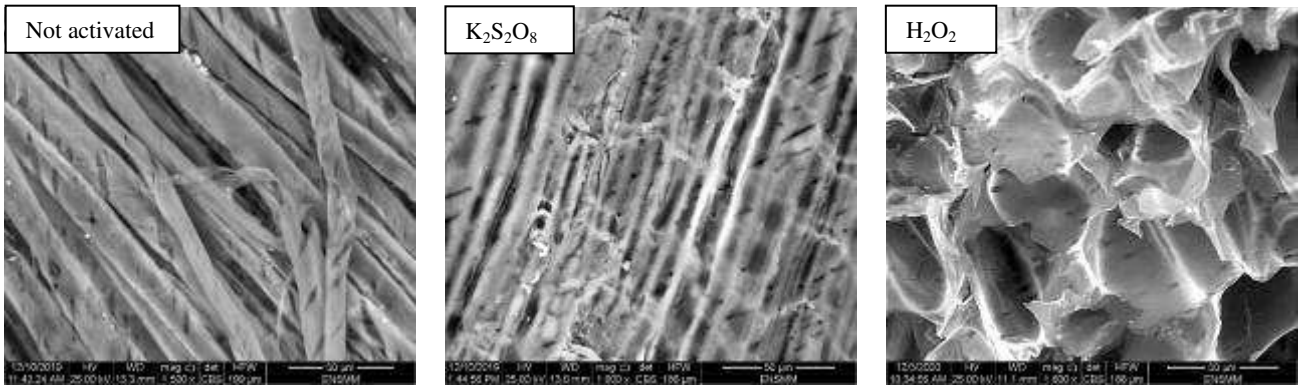


Fig3. Surface morphology of the various adsorbents before application.

Results:

Line Henry

Henry's lines are useful for evaluating the normality of a data file, even when the number of observations is rather small. It was observed that the points tend to form a straight line, indicating that the residual values are distributed approximately normally (Fig.4). It is also observed that the ends of the distribution deviate slightly from a straight line.

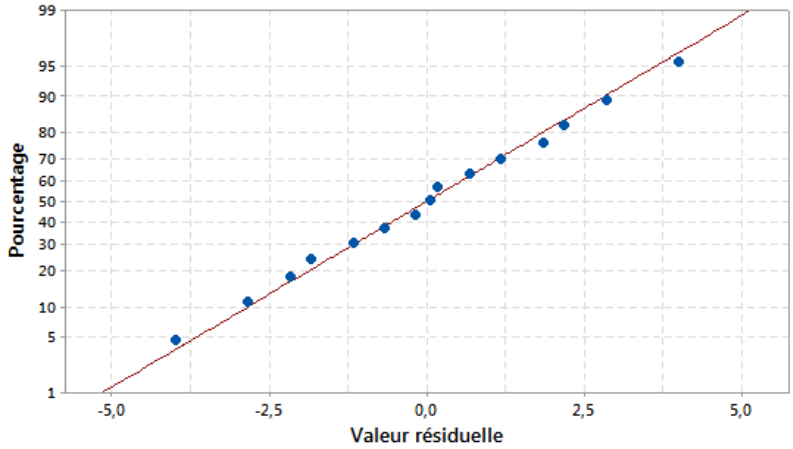


Fig4. Line Henry

ANOVA

The p-value is used to determine the significance of the factor effects. If the p-value is less than or equal to 0.05 (error threshold 5%), we can conclude that the effect is significant. If the value of P is less than or equal to 0.01, the effect will be highly significant. If the p-value is less than or equal to 0.001, the effect is said to be very strongly significant (Dagnelie 1999).

From Table 4, it was found that the highly significant factors are the concentration of the pollutant, the stirring speed and the mass of adsorbent. While the mass of the adsorbent squared has a significant effect on the phenomenon.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Term	Coeff	Coef ErT	Value of T	Value of p
Constant	39.86	2.,13	18.71	0.000
$[MB]_0$	-16.99	1.30	-13.02	**0.000**
w	9.67	1.30	7.41	**0.001**
m_{ads}	5.63	1.30	4.31	**0.008**
$[MB]_0*[MB]_0$	-2.50	1.92	-1.30	0.250
w *w	0.43	1.92	0,22	0.833
$m_{ads}*m_{ads}$	6.47	1.92	3.37	**0.020**
$[MB]_0*w$	-0.49	1.84	-0.26	0.803
$[MB]_0*m_{ads}$	-0.35	1.84	-0.19	0.858
$w*m_{ads}$	0.67	1.84	0.36	0.733

Table 3. Coefficients according to the Box-Behnken plan.

Main effects

From this diagram, we can visualize the variation in responses as a function of the factor levels and decide which operating conditions favor the sorption of the dye.
Each experiment was carried out at least twice and the mean values are presented.

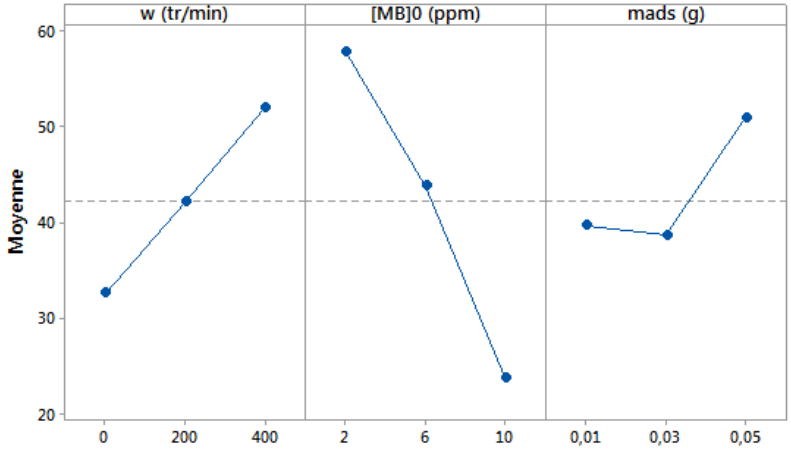


Fig5. Main effects of the factors studied on the sorption of MB.

From figure 5, we can visualize the different levels that increase or decrease the response. So the increase of the stirring speed and the concentration of MB increase the response. For the mass of the adsorbent, a small decrease in the removal efficiency was detected for the two first values (0.01g and 0.03g), from 39.66% to 38.67% respectively. On the other hand, an increase in the response was observed after the value of 0.03g.

Mathematic model

Using the regression coefficients with the coded units, we can construct a model equation representing the relationship between the response and the factors of studied (eq 2) and the same thing for the unencoded units (eq 3). The regression equations are:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$Rdt(\%) = 39{,}86 - 16{,}99 * [MB]_0 + 9{,}67 * w + 5{,}63 * m_{ads} - 2{,}50 * [MB]_0 * [MB]_0 + 0{,}43 * w * w + 6{,}47 * m_{ads} * m_{ads} - 0{,}49 * [MB]_0 * w - 0{,}35 * [MB]_0 * m_{ads} + 0{,}67 * w * m_{ads} \quad (eq\ 2)$$

$$Rdt(\%) = 56{,}08 - 2{,}12 * [MB]_0 + 0{,}0427 * w - 696 * m_{ads} - 0{,}156 * [MB]_0 * [MB]_0 + 0{,}000011 * w * w + 16172 * m_{ads} * m_{ads} - 0{,}00061 * [MB]_0 * w - 4{,}3 * [MB]_0 * m_{ads} + 0{,}166\ w * m_{ads} \quad (eq\ 3)$$

Response surfaces and contours

The response surfaces are plotted as well as the contours for the factors: initial dye concentration (MB), stirring speed, adsorbent mass and response (% removed). Indeed to simplify the representation, we have chosen to present the main results.

At the minimum level for initial dye concentration (2 ppm), it was found that good yields (> 75%) were between 350 and 400 rpm for W and between 0.046 and 0.05 g for the mass of the adsorbent.

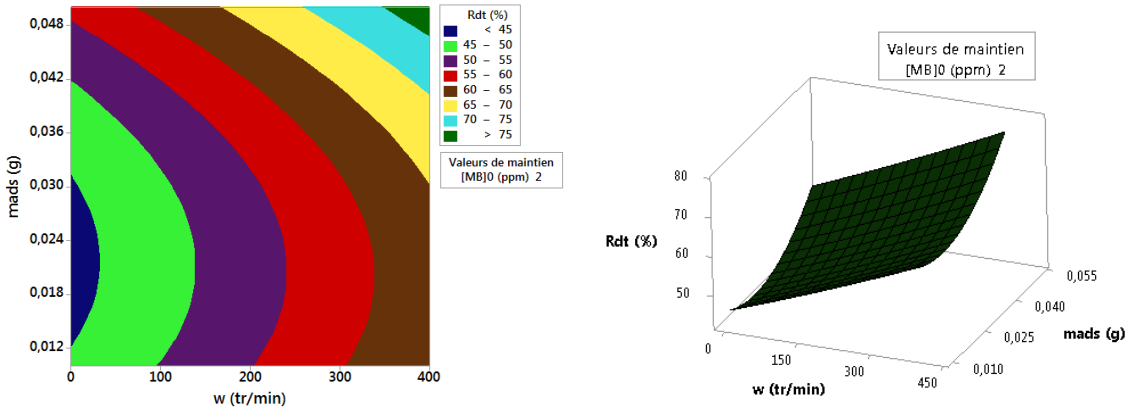


Fig6. Contour and response surface m_{ads}-W for $[MB]_0$ = 2 ppm.

Optimization and validation

The study of response surfaces and contour graphs allowed us to target the region of the experimental domain where the response is the best. An optimization under constraints is done. For this, we choose different starting points in the area of the dialog window (response optimizer) and a constraint on the targeted response (lower and upper). The results of the optimization indicate the optimal values for each factor. As well as the optimum value of the adsorption efficiency.

Several optimizations were made in order to maximize the percentage of MB removal by sorption, the best optimization results are shown in Table 4.

Parameters	Lower	Target	superior	FACTORS			$Rdt_{th.}$(%)
				$[MB]_0$ (ppm)	W (rpm)	m_{ads} (g)	
Opt.	50	80	100	**2**	**400**	**0,05**	**78,04**

Table 4. The optimization criteria.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

It was noted that by setting the lower, target and upper values at the start, a global solution was obtained for the three factors of 2 ppm for the initial concentration of dye, a stirring speed of 400 rpm and a mass of the adsorbent of 0.05g where the theoretical yield is $Rdt_{thé}$ = 78.04% with a desirability of d = 0.97051.

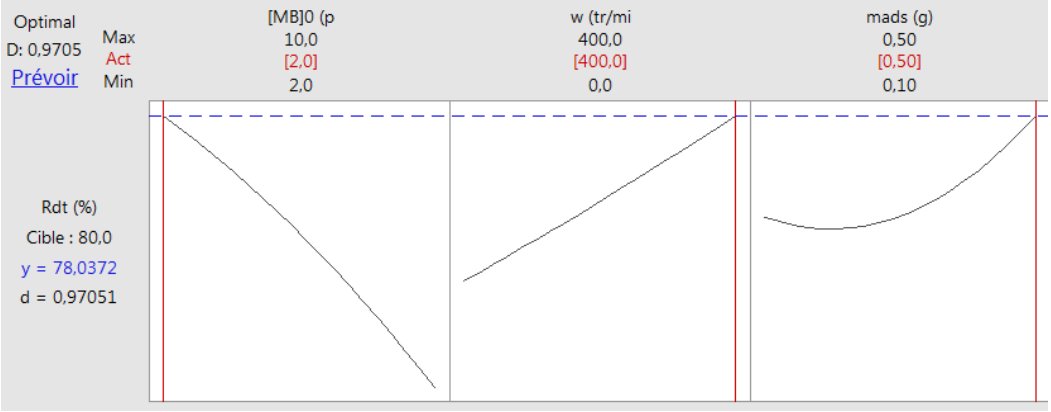


Fig7. Optimization response.

We check the optimal conditions obtained by optimization. We take the same experimental setup, we set the stirring speed at 400 rpm, the initial concentration of dye 2 mg/L and a mass of adsorbent of 0.05 g. The result of the sorption gives an experimental MB elimination percentage of 75.29%.

Experimental yield depending on the theoretical yield

From Figure 8 it can be seen that the experimental and estimated yields are distributed around the regression line (R^2 = 0.966). The fit is very good.

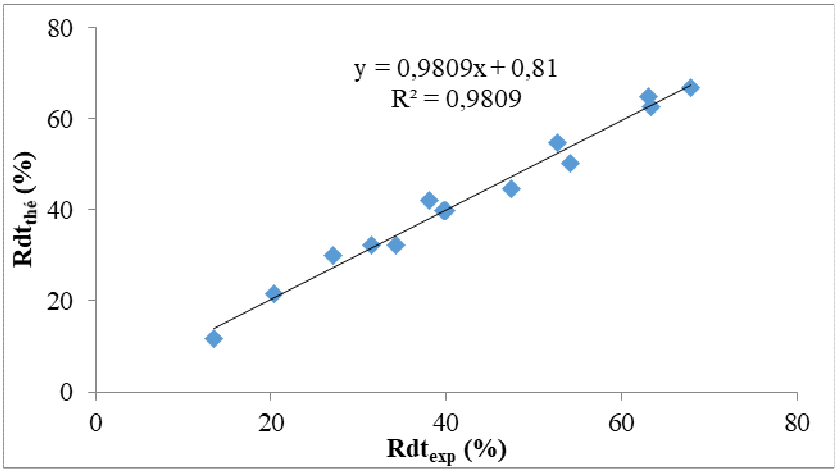


Fig9. Graphical representation of measured responses as function of theoretical responses for MB elimiation.

Conclusion:

For the removal of MB dye from aqueous solution, a new naturel adsorbent chemically activated by an oxidant was used. A physical and chemical characterization of this adsorbent was made.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

An experimental planning by the Box-Behnken design was carried out in order to find the optimal operating conditions which improve the percentage of elimination by sorption of the dye.

Three factors were varied, namely: the initial concentration of the dye, the stirring speed (W) and the mass of the adsorbent.

According to ANOVA, the highly significant factors are the concentration of the MB, the stirring speed and the mass of adsorbent. While the mass of the adsorbent squared has a significant effect on the phenomenon

The optimal conditions found for the removal of methylene blue are:
An initial MB concentration = 2 ppm;
A stirring speed = 400 rpm;
And a mass of the adsorbent = 0.05g

Where the theoretical and experimental yield are 78.04% and 75.29% respectively.

References:

Ahmed M.J. And Dhedan S.K. (2012), *Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons*, Fluid Phase Equilibria, 317 -914.

Ali M., Sreekrishnan T.R. (2001), *Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review*, Adv. Environ. Res., 5, 175–196.

Annadurai G., Juang S.R., Lee J.D. (2002), *Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions,* J. Hazard. Mater, B (92) 263–274.

Aysu T., Kuçuk M.M. (2015), *Removal of crystal violet and methylene blue from aqueous solutions by activated carbo prepared from Ferula orientalis*, International Journal of Environmental Science and Technology 12(7), 2273-2284.

Baban A., Yediler A., Ciliz N.K. (2010), *Integrated water management and CP implementation for wool and textile blend processes,* Clean, 38:84–90.

Bahadir K.K., Abdurrahman T. (2008), *Electrochemical treatment of simulated textile wastewater with industrial components and levafix blue CA reactive dye pp. Optimization through response surface methodology,* J. Hazard Mater, 151:422–31.

Banat I.M., Nigam P., Singh D., Marchant R. (1996) , *Microbial, decolorization of textile-dye containing effluents: a review,* Bioresour. Technol., 58, 217–227.

Basta A.H., Fierro V., Saied H. and Celzard A. (2011), *Effect of de ashing rice straws on their derived activated carbons produced by phosphoric acid activation. Biomass and bio energy*, 35: 1954-1959.

Bendebane S., Bendebane H., Bendebane F., Ismail F. (2021), Sorption of methylene blue by luffa cylindrical, optimization and modeling using the response surface methodology, Algerian Journal of Engineering & Research, AJER, VOL.4(2).

Bendebane F., Halaimia F., Bahloul L., Bouziane L., Ismail F. (2016), *Extraction of naphthalene in dynamic mode, application of Box-Behnken design,* Poll Res., 35(4): 23-29, ISSN 0257–8050.

Boonamnuayvitaya V., Chaiya C., Tanthapanichakoon W. (2004), *The preparation and characterisation of activated carbon from coffee residue*, J. Chem. Eng. Japan, 37 (12), 1504-151.

Bouziane L., Bendebane F., Ismail F., Dilimi R. (2012), *Removal of zinc and cadmium from an aqueous solution using sawdust as a low-cost adsorbent: application of Plackett–Burman design, Desalination and water treatment,* 49, issue 1-3, 189-199.

Bulut Y., Aydın H. (2006), *A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells*, Desalination, 194, Issues 1–3, 259-267

Chen K.C., Wu J.Y., Huang C.C., Liang Y.M., Hwang S.C.J. (2003), *Decolorization of azo dye using PVA-immobilized microorganisms,* J. Biotechnol., 101, 241–252.

Clark T., Bruce M., Anderson S. (1994), *Decolourization of extraction stage bleach plant effluents by combined hypochlorite oxidation and anaerobic treatment,* Water Sci Technol., 29:421.

Dagnelie P. (1999), *Statistique théorique et appliquée*, Tome 1, Edition Université de BOECK et LARLLER (Belgique).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Doğan M., Abak H., Alkan M. (2009), *Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters*, Journal of Hazardous Materials, 164, 172-181.
El-Halwany M.M. (2010), *Study of adsorption isotherms and kinetic models for methylene blue adsorption on activated carbon developed from Egyptian rice hull (Part II)*. Desalination 250, 208-213.
Ghodbane H., Nikiforov A.Y., Hamdaoui O., Surmont P., Lynen F., Willems G. (2014), *Non-thermal plasma degradation of anthraquinonic. dye in water pp. oxidation pathways and effect of natural matrices,* J Adv Oxid Technol., 17:372–84.
Gobi K. Mashitah M.D. Vadivelu V.M. (2011), *Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorben from palm oil mill effluent waste activated sludge: equilibrium, thermodynamics and kinetic studies*, Chemical Engineering Journal, 171, 1246– 1252.
Heiss G.S., Gowan B., Dabbs E.R. (1992), *Cloning of DNA from a Rhodococcus strain conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes,* FEMS Microbiol. Lett. 99, 221–226.
Ibañez E.F. (2002), *Étude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous*, Doctorat en Sciences. Université de Granada.
Jumasiah A., Chuah T.G., Gimbon J., Choong T.S.Y., Azni I. (2005), *Adsorption of basic dye onto palm kernel shell activated carbon: sorption equilibrium and kinetics studies,* Desalination, 186, 57–64.
Jiraratananon R., Sungpet A., Luangsowan P. (2000), *Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt,* Desalination, 130:177–83.
Koyuncu I. (2002), *Reactive dye removal in dyes/salt mixtures by nanofiltration membranes containing vinylsulphone dyes pp. effects of feed concentration and cross flow velocity*, Desalination, 143:243–53.
Lee J.W., Choi S.P., Thiruvenkatachari R., Shim W.G., Moon H. (2006), *Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes*, Dyes Pigments, 69:196–203.
Liu H.L., Chiou Y.R. (2006), *Optimal decolorization rate of Reactive Red 239 by UV/ZnO photocatalytic process*. J Chin Inst Chem Eng, 37:289–98.
Mahmoodi N.M., Arami M. (2009a), *Degradation and toxicity reduction of textile wastewater using immobilized titania nanophotocatalysis,* J. Photochem. Photobiol. B Biol., 94, 20–24.
Mahmoodi N.M., Arami M. (2009b), *Numerical finite volume modeling of dye decolorization using immobilized titania nanophotocatalysis*, Chem. Eng. J., 146, 189–193.
Mahmoodi N.M., Arami M. (2008), *Modeling and sensitivity analysis of dyes adsorption onto natural adsorbent from colored textile wastewater*, J. Appl. Polym. Sci., 109, 4043–4048.
Miyah Y., Lahrichi A., Idrissi M., Khalil A., Zerrouq F. (2018), *Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto walnut shells powder: Equilibrium and kinetic studies, Surfaces and Interfaces, 11,* 74-81. M**ouzdahir Y.E., Elmchaouri A., Mahboub R., Gil A., Korili S.A.** (2007), *Adsorption of Methylene Blue from aqueous solutions on a Moroccan clay,* J. Chem. Eng. Data, 52, 1621–1625.
Pokhrel D., Viraraghavan T. (2004), *Treatment of pulp and paper mill wastewater-a review*, Sci. Total Environ. 333, 37–58.
Rafatullah M., Sulaiman O., Hashim R., Ahmad A., Rafatullah M. et *al*. (2010), *Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review,* Journal of Hazardous Materials, 177: 70–80.
Rangabhashiyam S., Anu N., Selvaraju N. (2013), *Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbent,*. J. of Envir. Chem. Engin. 1: 629-641.
Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P. (2001), *Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative,* Bioresour. Technol. 77, 247–255.
Shawabkeh R.A., Tutunji M.F. (2003), *Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay*, Appl. Clay Sci., 24, 111–120.
Souhaimi K., Zahrim A.Y., Hilal N. (2011), *Modelling and optimization of coagulation of highly concentrated industrial grade leather dye by response surface methodology,* Chem Eng J., 167:77–83.
Soloman P.A., Basha C.A., Ramamurthi V., Koteeswaran K., Balasubramanian N. (2009), *Electrochemical degradation of Remazol Black B dye effluent,* Clean, 37:889–900.
Thompson G., Swain J., Kay M., Forster C.F. (2001), *The treatment of pulp and paper mill effluent: a review*, Bioresour. Technol., 77, 275–286.
Tchuifon T.D. (2016), *Adsorption des composés phénoliques sur des charbons actifs préparés par activation chimique des balles de riz et des marcs de café*, Thèse de doctorat, Université de dschang.
Tzong-Horng L. (2010), *Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation,,* Chem. Eng. J., 158,129–142.
Uzun I. (2006), *Kinetics of the adsorption of reactive dyes by chitosan,* Dyes Pigm., 70, 76–83.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Wu H., Yang R., Li R., Long C., Yang H., Li A. (2015), *Modeling and optimization of the flocculation processes for removal of cationic and anionic dyes from water by an amphoteric grafting chitosan-based flocculant using response surface methodology,* Environ Sci Pollut Res, DOI 10.1007/s11356-015-4547-y.
Zonoozi M.H, Moghaddam M.R., Arami M. (2009), *Coagulation/flocculation of dye-containing solutions using polyaluminium chloride and alum,* Water Sci Technol., 59:1343–51.
Zahrim A.Y., Hilal N. (2013), *Treatment of highly concentrated dye solution by coagulation/flocculation–sand filtration and nanofiltration,* Water Resour Ind., 3:23–34.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

ACTIVITE ANTIOXYDANTE ET ANTICORROSIVE DES EXTRAITS AQUEUX DE PLANTES ALIMENTAIRES

Naïrouz BENZEGGOUTA
MCB, Dr, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mohamed Boudiaf, Msila-Algérie
e-mail : nairouz.benzagouta@univ-msila.dz - nairouzb@gmail.com

Nacira ADJELLOULI
Etudiante en Master, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mohamed Boudiaf, Msila-Algérie

Hadjira BENMABROUK
Etudiante en Master, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mohamed Boudiaf, Msila-Algérie

Hasna KHEIRI
Etudiante en Master, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Mohamed Boudiaf, Msila-Algérie

Résumé :
Une étude comparative a été réalisée pour l'évaluation de l'activité antioxydante et anticorrosive de certains extraits aqueux de plantes alimentaires ayants des propriétés médicinales : les feuilles de thé vert (*Camellia sinensis* L.) et les fruits séchés d'abricot (*Prunus armeniaca* L.). Les résultats obtenus du screening phytochimique montre une richesse en tannins, saponines et acides phénoliques de l'extrait du thé vert par rapport à celui de l'abricot. Les activités antioxydante (par manganimétrie) et anticorrosive (en milieu acide) ont été effectuées par des techniques simplifiées, et ont montré une efficacité de l'extrait de thé vert par rapport à l'extrait d'abricot. L'extrait des feuilles de thé vert peut être utilisé comme référence standard pour une éventuelle étude de l'activité antioxydante et anticorrosive des plantes médicinales du faite de son pouvoir puissant.

Mots clés : Activité antioxydante, Activité anticorrosive, Extraits aqueux, Plantes alimentaires et médicinales, *Camellia sinensis* L., *Prunus armeniaca* L.

Introduction:

Les plantes alimentaires possèdent plusieurs activités biologiques intéressantes qui peuvent être utilisées dans le domaine pharmacologique ou même industriel, comme l'activité antioxydante et anticorrosive. Les méthodes d'évaluation de ces activités sont nombreuses. Mais parfois, elles sont coûteuses, les réactifs manquent, ou les techniques employées sont complexes et par conséquent ne sont pas totalement maîtrisées. Ce travail vise à tester des techniques simples pour évaluer les activités antioxydante et anticorrosive de deux plantes alimentaires connues pour leurs vertus médicinales : les feuilles de thé vert (Benmabrouk 2018), et les fruits séchés de l'abricot (Adjellouli et Kheiri 2018).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Matériel et méthodes :

Les décoctions des plantes : feuilles de thé vert et fruits d'abricot séchées ont été préparées selon le dosage de 5g/125ml (plante/eau). Les techniques utilisées dans cette étude sont le screening phytochimique, pour connaitre les familles de molécules existantes (Benzeggouta, 2013).

Le dosage manganimétrique ($KMnO_4$ à 0,2N), qui est la technique utilisée pour évaluer l'activité antioxydante (Cachau-Herreillat, 2015).

Le test d'inhibition de la corrosion, en utilisant des clous en aluminium dans un milieu acide (HCl à 0,4N) avec plusieurs concentrations des extraits (Tableau 1) ; c'est une technique modifiée selon les moyens (Cachau-Herreillat, 2015).

Tubes	1	2	3	4	5	6
Mélange : Extrait+ HCl (0.4N)	5 ml HCl	4 ml HCl + 1 ml d'extrait	3 ml HCl + 2 ml d'extrait	2 ml HCl + 3 ml d'extrait	1 ml HCl + 4 ml d'extrait	5 ml de l'extrait

Tableau 1. Test d'inhibition de la corrosion

Résultats et discussions :

Les résultats du screening phytochimique de l'extrait d'abricot sont moins importantes que celle du thé vert, cela est due probablement à la qualité de la plante utilisée ou la méthode de séchage : l'extrait de thé vert est riche en saponines, flavonoïdes, tannins, coumarines, alcaloïdes et acides phénoliques. Alors que l'extrait d'abricot contient peu de saponines, tannins et des acides phénoliques.

Le dosage manganimétrique montre une bonne efficacité antioxydante de l'extrait de thé vert avec une concentration de 59 v/v, par rapport à celui de l'abricot 25 v/v. Cela est due à la richesse en molécules phénoliques de l'extrait de thé.

L'activité anticorrosive et inhibitrice de la corrosion était faible pour l'extrait d'abricot du fait que les clous ont changé de couleur les premières heures. Mais cette activité était meilleure pour l'extrait de thé, où le changement de la couleur des clous était lent (Tableau 2).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Thé vert	5 ml l'HCl	4 ml HCl + 1ml extrait	3 ml HCl + 2ml extrait	2 ml HCl + 3 ml extrait	1 ml HCl + 4 ml extrait	5 ml de l'extrait
Premier jour	Couleur noir après 6 min	Couleur moins intense	Couleur moins intense	Aucun changement	Aucun changement	Aucun changement
24h	Couleur noir	Couleur noir	Couleur noir	Couleur moins intense	Couleur moins intense	Aucun changement

Tableau 2. Activité anticorrosive de thé vert

Conclusion :

Les méthodes d'étude des activités biologiques des extraits de plantes se développent de jour à l'autre avec le développement des sciences et technologies, mais les anciennes méthodes peuvent toujours donner de bons résultats. Le dosage manganimétrique a permis de tester l'activité antioxydante de deux plantes, où l'extrait de thé vert était plus puissant vu sa richesse en molécules phénoliques, tannins et saponines, par rapport à celui de l'abricot. L'activité inhibitrice de la corrosion réalisée avec des clous en aluminium en milieu acide (HCl) a permis de voir une inhibition de la corrosion (premières 24h) et un ralentissement de la corrosion (après 24h) surtout par l'extrait de thé vert. L'évaluation des activités antioxydante et anticorrosive en utilisant des méthodes simples, ont donné des résultats très intéressants, et qui peuvent être utilisées dans le domaine de la recherche scientifique ou pédagogique (TP). Ces techniques peuvent être utilisées pour estimer les activités antioxydante et anticorrosive d'autres plantes alimentaires ou médicinales, en utilisant comme référence standard l'extrait de thé vert, du fait de son pouvoir puissant.

Références :

Adjellouli N., Kheiri H. (2018), *Etude phytochimique d'une plante médicinale utilisé dans la médecine traditionnelle (Prunus armeniaca. L)*, Université de Msila, Algérie.

Benmabrouk H. (2018), *Etude phytochimique d'extrait aqueux d'une plante médicinale* "*Camellia sinensis*", Mémoire de Master, Université de Msila, Algérie.

Benzeggouta N., Semra Z. (2013), *From ethnopharmacology to green chemistry Clove decoction and superheated water extracts*, Nutrafoods, **12 (1)**: 23-27.

Cachau-Herreillat D. (2015), *Des expériences de la famille Réd-Ox*, DE BOECK édition.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Synthèse, caractérisation and activité anticorrosion d'un ester acide phosphonate : calcul DFT et MDS.

Ouksel Louiza
PhD, Laboratory of Electrochemistry and Materials (LEM) Faculty of Technology, University of Ferhat Abbes, Setif-1, 19000 Setif, Algeria, email: l.ouksel@univ-setif.dz

Chermat Sabah
PhD, Laboratoire Projet Urbain Ville et Territoire (LPUVIT), Université Ferhat Abbas Sétif-1.19000 Sétif, Algeria, email : s.chermat@univ-setif.dz

Bourzami Riadh
PhD, Research unit of emergent materials, Ferhat Abbas, university Sétif-1, Algeria.
riadh_bourzami@hotmail.com

Résumé

Un nouvel ester acide phosphonate a été synthétisé et sa structure a été confirmée par spectroscopie RMN, IR, UV-Vis. Sa capacité inhibitrice de corrosion sur l'acier XC48 dans une solution 0.5M H_2SO_4 a été déterminée par l'analyse chimique et électrochimique, la perte de masse prouve que l'adsorption de la molécule DH4MPMP à la surface de l'acier XC48 obéit à l'isotherme de Langmuir, tandis que les mesures de polarisation indiquent que le processus d'inhibition est mixte, enfin, les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) montrent que l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur. Les surfaces attaquées de l'acier ont été analysé par la Microscopie électronique à balayage (MEB). La théorie fonctionnelle de la densité (DFT) utilisant la méthode (B3LYP) avec des ensembles de base 6-31G (p, d) a été réalisée pour calculer certains paramètres électroniques influençant l'effet d'inhibition de la corrosion. De plus, les simulations de dynamique moléculaire (SDM) ont été effectuées pour simuler la configuration de l'interface entre les molécules d'inhibiteur et Fe (100)/H_2O ou Fe_2O_3 (110)/H_2O.

Keywords: *α-Hydroxyphosphonate; Inhibiteur de corrosion; MEB; DFT; SDM.*

Introduction

Les phosphonates ainsi que les acides phosphoniques ont attiré l'attention des organiciens ces dernières années principalement en raison de leurs activités biologiques importantes telles que les antibactériens (Venkatachalam, 2005), les antiviraux, les anticancéreux, les inhibiteurs de la rénine, la protéase du VIH et les propriétés des inhibiteurs d'enzymes (Pokalwar, 2006).

Ils sont utilisés en agriculture (comme fertilisants) (Richard, 2000), en industrie (comme agents détartrants, anticorrosifs, ou adoucisseurs d'eau) (Ilia, 2009) et peuvent être utilisés comme herbicides ou insecticides (Moonen, 2004). Ils servent également comme de précurseurs utiles dans la synthèse d'autres phosphonates biologiquement importants comme α-amino (Kaboudin, 2003).

Les α- hydroxyphosphonates et leurs acides correspondants trouvent leurs applications en optique, le premier composé de phosphore a été résolu en isomères optiques dès 1911 par Meisenheimer et Lichtenstadt (Meisenheimer, 1911).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

La corrosion n'est pas seulement une source de gaspillage de matières premières et d'énergie, elle peut aussi provoquer des accidents aux conséquences graves et contribuer à la pollution de l'environnement.

Afin de ralentir ou de prévenir les phénomènes de corrosion dus au contact permanent d'un matériau avec une solution acide on peut recourir à l'utilisation d'un inhibiteur de corrosion au sein de l'électrolyte qui peut fonctionner en formant un complexe avec les ions métalliques ou bien en s'adsorbant à la surface du matériau (Xwrningli, 2006).

Problématique

L'objectif de ce travail vise d'une part à la synthèse d'un α-hydroxyphosphonate et son application dans l'inhibition de la corrosion et d'autre part nous complétons notre étude par les calculs théorique.

Matériels and méthodes

1. Matériels

Les échantillons utilisés pour les essais gravimétriques ont une forme cylindrique de dimension 2 cm de diamètre et de 0,6 cm d'épaisseur avec une surface latérale S = 10,05 cm^2. Trois étapes de nettoyage ont été appliqués, la première étape consiste à abraser l'échantillon avec le papier Emery 800, 1200, 1500 et 2400 puis sur le papier feutre qui rend la surface de l'acier polis, la deuxième étape consiste au rinçage des échantillons avec de l'eau distillée et la dernière étape le rinçage avec de l'acétone puis séchés à l'aide d'un flux d'air. Vue l'insolubilité du composé étudié dans l'eau, nous avons solubilisé tous les composés étudiés dans 1ml de DMF puis nous avons complété par l'H_2SO_4 et l'eau distillée pour avoir une solution 0.5 M d' H_2SO_4/DMF/H_2O.

La solution d'acide sulphurique a été préparée par dilution d' H_2SO_4 (Sigma Aldrich 98 %) avec de l'eau distillée en lui ajoutant 1ml de DMF pour servir de blanc au testes de corrosion.

1. Méthodes spectroscopiques

1.1. Spectrométrie UV-visible

Après solubilisation des composés dans l'acétate d'éthyle, on enregistre les spectres UV-vis avec un mode de transmission à température ambiante, en utilisant des cellules en quartz de 1 cm de largeur, dans la plage de 200 à 800 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO V680.

1.2. Spectroscopie FT-IR

Les spectres des composés synthétisés ont été enregistrés en phase solide en utilisant le spectrophotomètre FT-IR 4200 JASCO, dans la gamme de 4000-600 cm^{-1}, à température ambiante.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

1.3. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres RMN ^{1}H, ^{13}C et ^{31}P des produits synthétisés ont été enregistrés à la température ambiante, sur une solution (solvant : DMSO-d6), sur un spectromètre Bruker AV III 300 MHz.

2. Méthode thermogravimétrique et différentielle (ATG-DTG)

L'analyse ATG a été réalisée à l'aide de l'instrument Perkin Elmer TGA 4000. Les résultats ont été recueillis dans la gamme de chauffage 5-600 °C, avec une vitesse de 5°C / min, sous une atmosphère d'azote.

3. Méthodes électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été effectuées dans une cellule de verre à trois électrodes, une Electrode de Calomel Saturée (ECS) utilisée comme référence dont le potentiel est de 241 mV/ENH, la contre électrode (CE) est une plaque de platine avec une surface d'environ 1,8 cm^2 et une électrode de travail (ET) de surface 0,18 cm^2. Les mesures électrochimiques ont été effectuées à l'aide d'un Voltalab 40 PGZ 301. Les données ont été analysées avec le logiciel Volta Master IV.

L'efficacité d'inhibition IE_P appelée aussi degré d'inhibition, caractérise le ralentissement de la corrosion à la présence d'inhibiteur a été calculée en utilisant l'équation suivante (1):

$$IE_p(\%) = [(i^0_{corr} - i_{corr})/i^0_{corr}] \times 100 \qquad (1)$$

i^0_{corr} et i_{corr} sont les densités de courant de corrosion en absence et en présence de l'inhibiteur respectivement.

Ces méthodes stationnaires restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes comme le cas des processus de réaction d'inhibition. L'utilisation des techniques transitoires vient pour compléter ces méthodes.

Les expériences de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) ont été réalisées avec OCP au domaine fréquentiel de 100 kHz à 30 mHz, avec une perturbation de l'amplitude de la modulation de 10 mV pour conserver une réponse linéaire de l'électrode à l'aide d'un courant alternatif (AC). L'efficacité d'inhibition correspondante (IE_{SIE}) est calculée à partir des valeurs de résistance de transfert de charge employant l'équation (2) :

$$IE_{EIS}(\%) = [(R_{ct} - R^0_{ct})/R_{ct}] \times 100 \qquad (2)$$

R^0_{ct} et R_{ct} sont les résistances en absence et en présence de l'inhibiteur respectivement.

4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Le MEB donne des informations sur la texture, la topographie et les caractéristiques de surface, en utilisant des électrons plutôt que la lumière pour former une image intègre jusqu'à des dizaines de micromètres de taille, pouvant être vue en raison de la profondeur du champ des instruments du MEB.

5. Méthodes de calculs théorique (DFT)

Nous avons utilisé un logiciel GAUSSIAN-09 en utilisant la méthode de la DFT au niveau B3LYP avec la bases 6-31G (d, p).

Résultats and discussions

1. Synthèse

Le DH4MPMP a été synthétisé par la réaction chimique du benzaldéhyde à température ambiante (10 mmol, 1,06 g, pureté 99 %, Sigma Aldrich), du tri-éthyle phosphite (10 mmol, 1,66 g, pureté 99 %), en présence d'un acide de Lewis comme catalyseur, $CoCl_2$. $6H_2O$ (10 mmol, 2,38 g, pureté 98 %), sous atmosphère d'azote. Le composé recherché est obtenu sous forme de solide blanc avec un rendement de 75 %, le produit obtenu est solubilisé à chaud dans le n-hexane, après deux semaines, on a obtenu des cristaux. Le schéma de la réaction est représenté sur la figure 1.

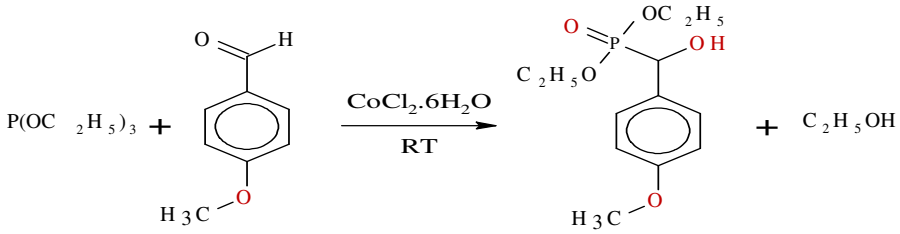


Fig.1: Schéma de la réaction de synthèse de DH4MPMP**.**

2. Caractérisation

2.1. UV-visible

Le spectre d'absorption UV-Visible du DH4MPMP est illustré sur la figure 2. Il comprend une forte bande d'absorption située dans l'ultraviolet autour de 274 nm (ε_{274} = 6783 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$) qui est due aux systèmes aromatiques ou à l'excitation électronique dans cette région.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

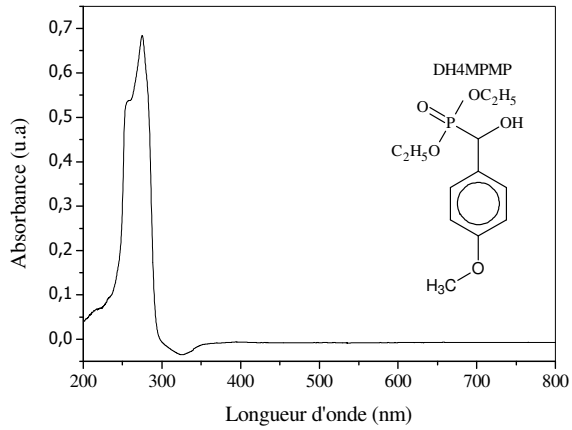


Fig.2: Spectre UV-vis de la molécule DH4MPMP.

2.2. FT-IR

Le spectre IR de la molécule synthétisé DH4MPMP est illustré par la figure 3. Le spectre IR montre une bande moyenne large située à 3251 cm^{-1} caractéristique du groupement hydroxyle, les bandes de vibrations ν (P=O), ν (P−O−Et) et ν (C−P) sont localisées à 1248 cm^{-1}, 1021 cm^{-1} et 961 cm^{-1} respectivement caractéristiques du groupement phosphonate.

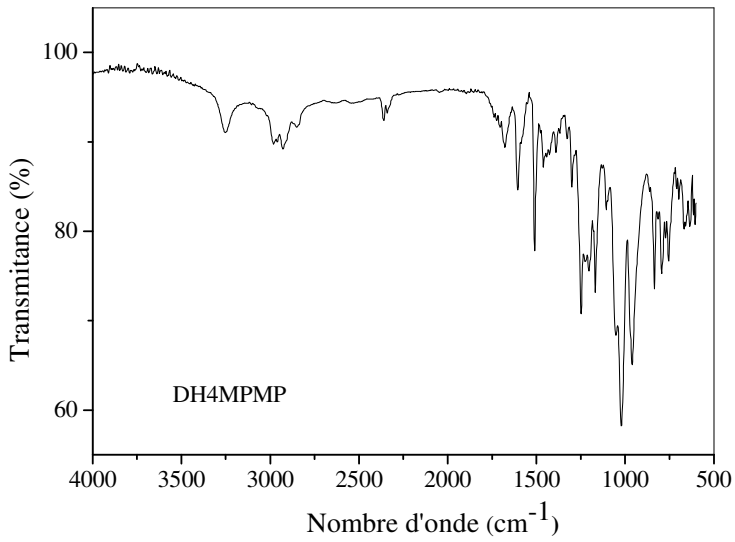


Fig.3 : Spectre FT-IR de la molécule DH4MPMP.

2.3. RMN

Le spectre RMN du proton de la molécule DH4MPMP dans le DMSO-$_{d6}$, 400 MHz est représenté par la figure 4.

Nous constatons sur le spectre un triplé (6H, m, J = 7.0 Hz) apparaissant vers 1.151 ppm est caractéristique des 6H des deux groupements CH_3 de $P(O)CH_2C\underline{H}_3$ et un singulet

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

(3H,s) à 3.749 ppm représente les 3 protons du groupement CH_3 de (O-C$\underline{H}_3$). Le quadruplet (4H, m) vers 3.941 correspondant aux quatre protons des deux groupements CH_2 de P(O)C$\underline{H}_2$CH$_3$. Le doublet (1H, d, J = 9.9 Hz) à 4.846 ppm et le singulet (1H, s, J = 8,6 Hz) à 6.067 ppm sont attribués aux protons des groupements P-C$\underline{H}$ et O$\underline{H}$ respectivement. Le singulet à 2,5 ppm est dû aux protons du résidu de DMSO-$_{d6}$ deuteré.

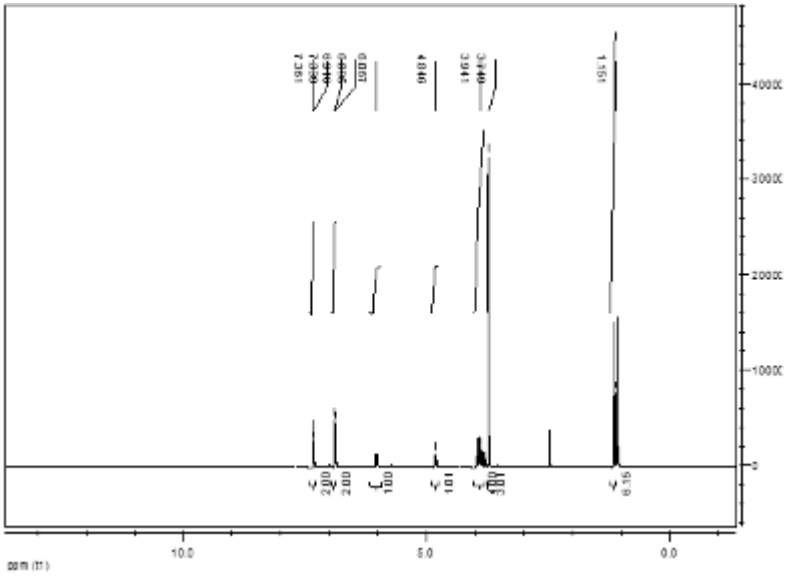


Fig.4 : Spectre RMN^{1}H de la molécule DH4MPMP (25°C, 400 MHz, DMSO-d6).

3. Détails de la DFT

La figure 5 montre les structures géométriques optimisées de molécule étudiée, obtenue par une optimisation globale des fréquences de vibrations.

3.1. Orbitales frontières moléculaires

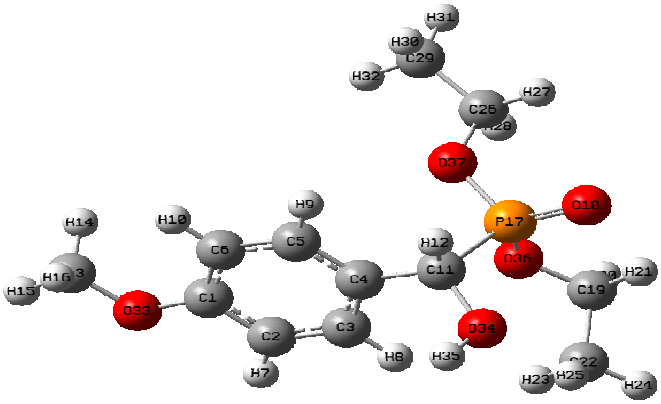
Les orbitales HOMO et LUMO sont tracées avec la méthode de calcul DFT avec la base B3LYP / 6-31G (d, p), la géométrie de chaque orbitale est montrée sur la figure 5.

La figure 5 montre que les deux orbitales se localisent principalement sur le cycle aromatique et la liaison P-O, les deux éthyles ne contribuent presque pas.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Structure optimisé



HOMO



LUMO



EPS

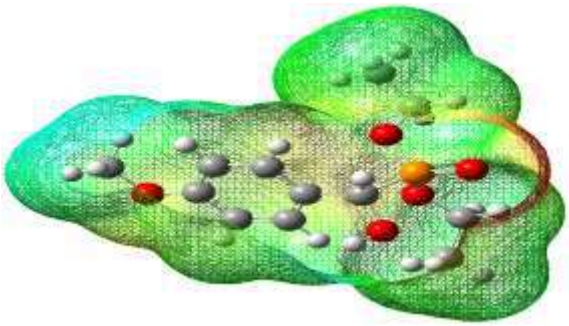


Fig.5 : Structure optimisée, HOMO, LUMO et EPS de DH4MPMP.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Energies d'orbitale moléculaire	
Etot	- 28012
E_{HOMO} (eV)	- 5,895
E_{LUMO} (eV)	- 0,203
Energie de gap (eV)	5,692
Paramètres	
Potentiel d'ionisation (I)	5,895
Affinité électronique (A)	0,203
Dureté (η)	2,846
Mollesse (σ)	0,351
Electronégativité (χ)	3,049
Indice d'électrophilie global (ω)	1,633
Potentiel chimique(μ)	- 0,082
Moment dipolaire (Debye)	1,79
Paramètre thermodynamique	
Énergies thermiques totale (Kcal/mol)	
Totale	203,006
Electronique	0,0
Translationnelle	0,889
Rotationnelle	0,889
Vibrationnelle	201,229
Capacité calorifique a volume constant ($cal.mol^{-1}.K^{-1}$)	
Totale	73,646
Electronique	0,0
Translationnelle	2,981
Rotationnelle	2,981
Vibrationnelle	67,685
Entropies ($cal.\ mol^{-1}.K^{-1}$)	
Totale	155,534
Electronique	0,0
Translationnelle	42,724
Rotationnelle	33,890
Vibrationnelle	78,921
Constantes rotationnelles (GHz)	
x	0,718
y	0,187
z	0,173

Tableau 1 : Energies et paramètres thermodynamiques calculés en utilisant la méthode de DFT avec la base B3LYP / 6-31G (d, p) de DH4MPMP.

3.1. Potentiel électrostatique moléculaire (MEP)

Le MEP est généré par les surfaces de la densité électronique, c'est un facteur important pour définir les régions électrophiles et nucléophiles de la molécule.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

La densité électronique totale cartographiée avec le potentiel électrostatique de DH4MPMP est montré par la figure 5. Le potentiel électrostatique augmente suivant l'ordre des couleurs du spectre électromagnétique du rouge (- $6.11.10^{-2}$ V) → bleu (+ $6.11.10^{-2}$ V).

3.3. Paramètres de la chimie quantique

Afin de trouver une corrélation entre les structures moléculaires et l'efficacité inhibitrice des composés synthétisés différents paramètres de la chimie quantique ont été calculés par la méthode de DFT et résumés dans le tableau 2.

Paramètres de la chimie	DH4MPMP
E_{tot} (KeV)	-24,884
E_{HOMO} (eV)	-6,718
E_{LUMO} (eV)	-1,121
μ (Debye)	2,611
ΔEgap (eV)	5,590
η (eV)	2,795
χ (eV)	3,920
σ $(eV)^{-1}$	0,359
ω (eV)	2,762
ΔN	0,550
EIw (%)	91

Tableau 2 : Paramètres quantiques calculées par la méthode de DFT avec la base B3LYP / 6-31G (d, p) pour les différents composés.

Il est bien connu que de petites valeurs absolues de l'énergie de gap donnent une bonne efficacité d'inhibition, du fait que le potentiel d'ionisation sera faible (El Ashry,2006).

Le moment dipolaire (μ) est une mesure de la polarité d'une liaison covalente associée à la distribution d'électrons dans une molécule (Lashkari, 2004). La valeur élevée des moments dipolaire augmentent l'adsorption entre le DH4MPMP et la surface métallique (Eddy, 2011). Pour cette raison, l'adsorption des molécules inhibitrices de la solution aqueuse peut être considérée comme un processus de substitution des molécules d'eau par ces dernières à la surface de l'acier, ainsi le moment dipolaire élevé provoque le transfert des électrons de la molécule inhibitrice vers la surface du métal.

La faible valeur de la dureté globale (η) et la valeur élevée de la mollesse (σ) d'un inhibiteur peut produire une efficacité inhibitrice élevée (zhagiri, 2014). Par ailleurs, l'indice global d'électrophilicité (ω) représente la capacité des molécules inhibitrices à accepter des électrons.

Selon Lukovit, si ΔN est inférieur à 3,6, l'efficacité d'inhibition augmente avec l'augmentation de la capacité de transfert des électrons à la surface métallique (Sahin,2008). Dans cette étude, les valeurs de ΔN pour les différents composés synthétisé sont inférieure à 3,6 pour les deux formes esters et acides, ce qui indique que les électrons sont transférés des molécules inhibitrices vers le fer, ce qui induit à la formation des liaisons de coordination en favorisant la formation d'une couche de protection contre la corrosion.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

3.4. Charges atomiques NBO

L'analyse de charge NBO (Natural Bonding orbital) est effectuée pour voir la distribution de charge sur le squelette des molécules DH4MPMP ce qui peut donner une estimation des centres d'adsorption (Breket, 2002), par exemple, un hétéroatome chargé négativement peut être adsorbé sur la surface métallique par la réaction de type donneur accepteur (Johnraj, 2016). Il est clair que les atomes d'oxygène et de carbone des cycles aromatiques de DH4MPMP, ont des charges négatives. Ces composés peuvent favoriser la formation d'un chélate sur la surface d'acier XC48 (Lukovits, 2001), ce résultat est en accord avec le calcul de distribution de densité électronique. La charge positive est principalement centrée sur le phosphore (Engel. R, 1977).

Atome	Gaz	Eau
C1	0.32	0.33
C2	-0.28	-0.29
C3	-0.21	-0.22
C4	-0.12	-0.13
C6	-0.32	-0.33
H7	0.25	0.26
H14	0.21	0.22
H15	0.23	0.24
P17	2.41	2.43
O18	-1.11	-1.13
C22	-0.72	-0.74
O33	-0.52	-0.53
O34	-0.77	-0.79
H35	0.50	0.51
O36	-0.87	-0.88

Tableau 3: Charges atomiques NBO calculées par la méthode de DFT avec la base B3LYP / 6-31G (d, p) de DH4MPMP.

4. Etude de la corrosion

4.1. Courbes de Tafel

Les courbes de Tafel établis pour l'acier XC48 dans une solution 0.5 M d'H_2SO_4/DMF/H_2O, avec différentes concentrations de DH4MPMP sont présentées sur la figure 3, cette illustration nous montre que l'ajout de DH4MPMP à la solution agressive fait décaler les branches cathodiques et anodiques des courbes de polarisation vers les valeurs des courants les plus basses , ce comportement confirme que, le DH4MPMP inhibe la corrosion en contrôlant à la fois les réactions anodiques et cathodiques (inhibiteur mixte).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

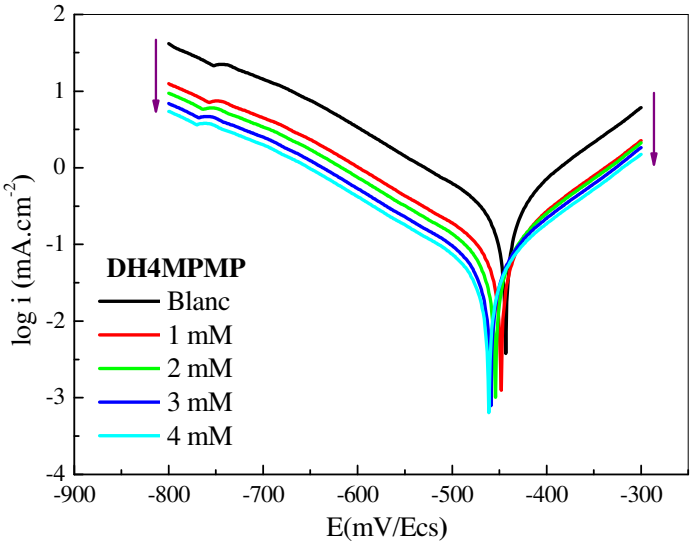


Fig.6 : Courbes de Tafel de l'acier XC48 dans une solution 0.5 M d' H_2SO_4/DMF/H_2O sans et avec différentes concentrations de DH4MPMP à 293 K.

Les paramètres de corrosion tirés à partir des courbes de polarisation sont donnés dans le tableau 4 la densité de courant de corrosion i_{corr} diminue d'une façon significative en présence de DH4MPMP.

C_{inh} (M)	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr}	β_a(mV/dec)	β_c (mv/dec)	EIp (%)
0	-443	166,1	66,8	-92	-
1.10^{-4}	-448	54,78	65,1	-91	67
$2.\ 10^{-4}$	-454	44,82	63,9	-89	73
$3.\ 10^{-4}$	-459	34,86	60,1	-87	79
$4.\ 10^{-4}$	-461	28,22	58,3	-86	83

Tableau4 : Paramètres de corrosion du composé DH4MPMP obtenus à partir des courbes de Tafel.

4.2. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les résultats obtenus à l'aide de cette technique en milieu 0.5 M d' H_2SO_4/DMF/H_2O sont représentés sous forme de diagrammes de Nyquist, figure 7.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

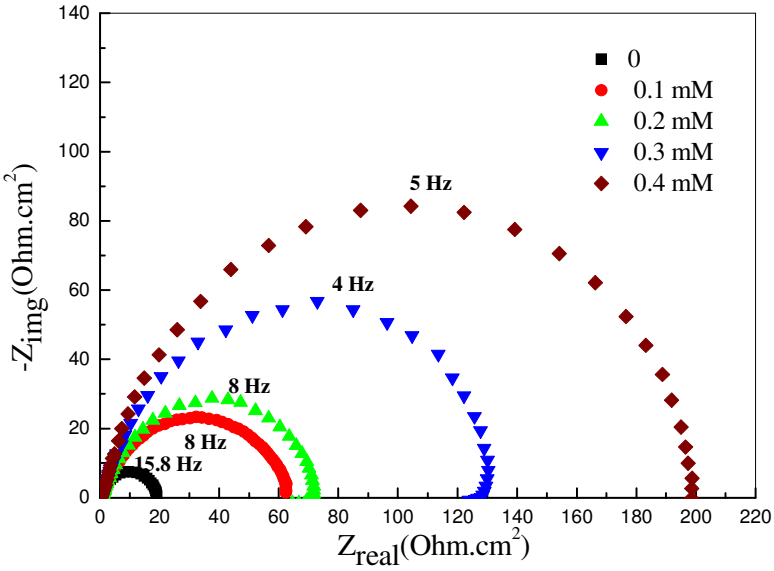


Fig. 7 : Diagramme de Nyquist de l'acier XC48 dans une solution 0.5 M d' H_2SO_4/DMF/H_2O, sans et avec différents concentrations de DH4MPMP à 293 K.

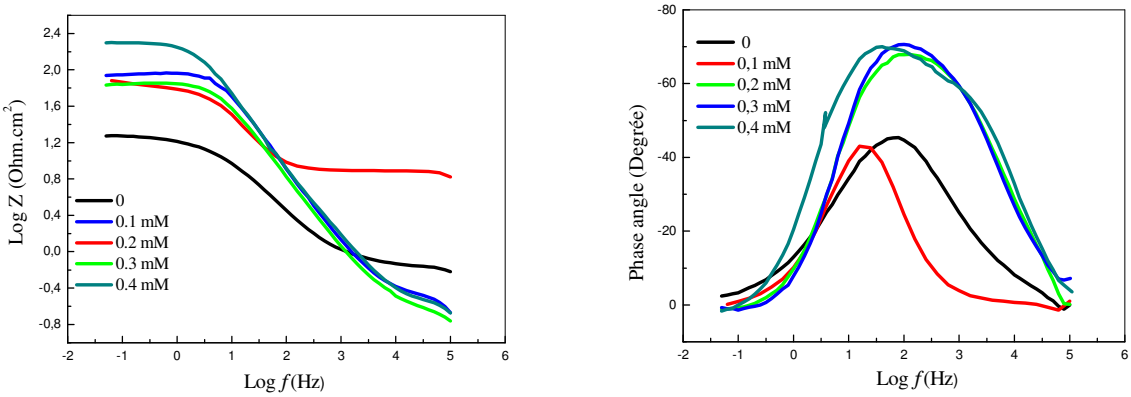


Fig. 8: Diagrammes de (a) Bode (b) angle de phase de l'acier XC48 dans une solution 0.5 M d'H_2SO_4/DMF/H_2O, sans et avec différents concentrations de DH4MPMP à 293 K.

Le tableau 5 résume les valeurs des paramètres électrochimiques et de l'efficacité inhibitrice, obtenus par SIE.

L'ajout de 0.4 mM de DH4MPMP entraîne l'augmentation de la résistance de transfert de charges (R_t) et la diminution de la capacité de la double couche (C_{dl}). Cette diminution est associée à l'adsorption de DH4MPMP sur la surface de l'acier.

C (mM)	R_t (ohm.cm^2)	Cdl (µF/cm^2)	EI_{EIS} (%)
0	19	530,43	-
1.10^{-4}	63	312,50	62,7

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

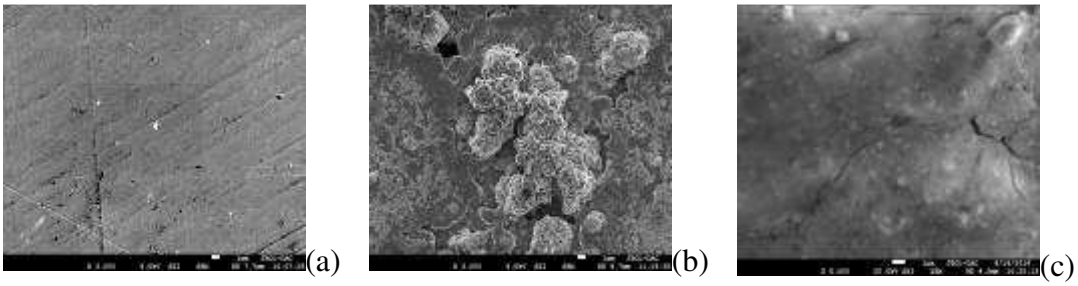
2. 10^{-4}	72	298,20	73,6
3. 10^{-4}	128	199,30	85,1
4. 10^{-4}	199	140,50	90,4

Tableau 5 : Paramètres de corrosion obtenus à partir des diagrammes de Nyquist.

5. Analyse de surface par microscopie électronique à balayage(MEB)

Toutes les analyses de surface ont été effectuées avant et après un temps d'immersion t = 6 h dans une solution 0.5 M d'H_2SO_4/DMF/H_2O, sans et avec 4. 10^{-4} M des composés étudiés, après les spécimens ont été nettoyés avec de l'eau distillée et séchés sous un flux d'air.

La micrographie de surface de l'acier XC48 immergée dans la solution acide sans inhibiteur figure 9(b) montre une couche de corrosion hétérogène. Au contraire, la micrographie de surface en présence de 4. 10^{-4} M de DH4MPMP (figure 9c) a formé une couche homogène. Ces observations montrent que l'inhibition est dû à la formation d'un dépôt adhérent, stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface de l'acier, formation d'une couche protectrice.



(a) (b) (c)

Fig.9 : Morphologies de l'acier XC48 : (a) acier nue
(b) après 6 h d'immersion dans 0.5 M d'H_2SO_4/DMF/H_2O (c) plus 4. 10^{-4} M de DH4MPMP.

Conclusion

Le diéthyl [hydroxy 4-méthyl (phényl) méthyl] phosphonate a été synthétisés et sa structure moléculaire a été confirmée par spectroscopie UV-vis, FT.IR et ^{1}HNMR. L'efficacité d'inhibition de ce composé contre la corrosion de l'acier XC 48 dans HCl 1M a été étudiée et comparée à leurs calculs quantiques. Sur la base des résultats obtenus, les points suivants peuvent être affirmés :

- Le DH4MPMP réduis la corrosion de l'acier XC48 en milieu H_2SO_4 0,5 M.
- La valeur d'efficacité d'inhibition augmente avec la concentration en inhibiteur pour toutes les méthodes utilisées et atteint un maximum à M.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Références

Venkatachalam T., K. Samaeml, F. M. Uekum (2005), Bioorg. Med. Chem., 13, 1703.
Pokalwar R.U., Hangarge R.V., Maske P.V., Shingare M.S. (2006), Arkivoc, xi 196.
Richard D. A., Plant J. (2000).,Nutr, 23, 161.
Ilia. Plesu, Sfirloaga P., Iliescu S. (2009), J. Mater. Sci., 44, 6437.
Moonen K., Laureyn I., Stevens C.V. (2004), Chem. Rev., 104, 6177-6215.
Kaboudin B. (2003), Tetrahedron Lett., 44 ,1051.
Meisenheimer J., Lichtenstadt L. (1911), Ber, 44 356.
Xwrningli L., Tang L. Li., MU G. (2006), Corro. sci., 388-396.
Xwrningli L., Tang L. Li., MU G. (2006), Corro. sci., 388-396.
ESH. El Ashry, El Nemr A., Esawy S. A., Ragab S. (2006), , Electrochim. Acta , 51, 3957-3968.
Lashkari M., Arshadi M. R. (2004), Chem Phys, 299, 131-137.
Eddy N.O., Ita B. I.(2011), J. Mol. Model., 17, 359-376.
zhagiri A., Jayakumur S., Gunasekaran S., Srinivasan S. (2014), Acta. A , 124 ,199-20.
Sahin M., Gece G., Karci E., Bilgic S., (2008), J. Appl. Electrochem. 38,809.
Breket G., Hur E., Ogretir C. (2002), J. Mol. Struct. (THEOCHEM) 578, 79.
Johnraj P., Amalraj A. J., Pandian P., Kasthuri A., Dharmalingam V. (2016), The international journal of engineering and science, 5 ,19-25.
Lukovits I., Kálmán. E, Zucchi.F. (2001), Corrosion, 57,3-8.
Engel R. (1977), Chem. Rev, 77, 349-367.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

THE IMPACT OF CATIONIC SURFACTANTS ON THE FLOCCULATION OF ASPHALTENE

Fatima SAAD
PhD, Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, Université Oran1
Ahmed Ben Bella, e-mail : fatimasaad9@yahoo.com

Boumediene BOUNACEUR
Pr, Laboratoire de Chimie Physique Macromoléculaire, Université Oran1
Ahmed Ben Bella, e-mail : boumediene07@gmail.com

Mortada DAAOU
Pr, Laboratoire Synthèse organique, Physico-chimie, Biomolécules, et Environnement LSPBE,
USTOMB, e-mail : daaou_mortada@yahoo.fr

Abstract:
The oil industry could experience considerable problems affecting production and transportation. The main risks are asphaltene deposits, which cause very significant economic damages. They can be destabilized in any area of the oil production and processing facilities, from near-well area to the system wide, such as in the oil refinery. Recently, surfactant dispersants have attracted a lot of interest in the search for more efficient materials that can offer economic and social benefits. The objective of this work is to highlight the effect of cationic surfactants on the precipitation of Algerian oil asphaltenes, by determining the flocculation threshold with UV-visible spectrophotometry. The results obtained show that the flocculation thresholds shift, for a certain mass percentage of surfactant compound with respect to asphaltenes, is performed at higher values in the presence of inhibitors.

Key words: asphaltenes, Hassi Messaoud petroleum, flocculation, stability.

Introduction:

Asphaltenes are one of the most critical potential problems for flow assurance in the upstream and downstream oil industry (Chen *et al.*, 2016). They are regarded as one of the heaviest components of crude oil, which are characterized by their solubility in aromatic solvents such as toluene and insolubility in light aliphatic hydrocarbons such as pentane and heptane (Nikooyeh, Bagheri and Shaw, 2012).

A variety of methods have been developed to measure the occurrence of asphaltene precipitation by adding a precipitating agent usually a straight-chain alkane such as n-pentane or n-heptane to ambient conditions. The onset point is known as the minimum amount of precipitant that precipitates asphaltenes from the crude oil (Tavakkoli *et al.*, 2015). Overall, the methods for determining the onset of asphaltene precipitation (APO) can be divided into four classes:

1. Gravimetric analysis: is a collection of analytical chemistry methods for the quantitative measurement of an analyte from the mass of a solid precipitation.
2. Visual observation: a microscope with different magnifications is generally used for direct APO determination.
3. Electromagnetic beam absorption: these techniques are also widely used to detect APO.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

4. physical properties measurement: viscosity, particle size analysis, electrical conductivity, light transmission, acoustic techniques and thermal transfer analysis are good predictors of asphaltene precipitation conditions. Fig.1 shows in detail the main categories of APO measurement methods (Liu *et al.*, 2015).

In this work, we focus on the physical properties' measurement, in particular the light transmission. For further information, spectroscopic techniques are based on the concept that asphaltenes diffuse light, which is detected by the instrument in order to increase the absorption of the solution. In most cases, a spectrometer compares the quantity of light that passes through the sample in relation to how much passes through the reference (blank) (Mansur *et al.*, 2009). Surfactant dispersants have been introduced to minimize the problems induced by asphaltene precipitation. In this work, the effect of DODAB, DDAB and DTAB surfactants on asphaltene deposition is examined.

Problematic:

The deposition of asphaltenes is proven to block oil wells, flow lines and surface facilities. Its costs operators millions of dollars due to problems including maintenance, replacement, or loss of production (Al Sultan *et al.*, 2018). The injection of inhibitors is the most effective way to delay or avoid asphaltenes problems. In the present study, the ability of surfactants (Fig. 1) to dissolve deposited asphaltenes is evaluated.

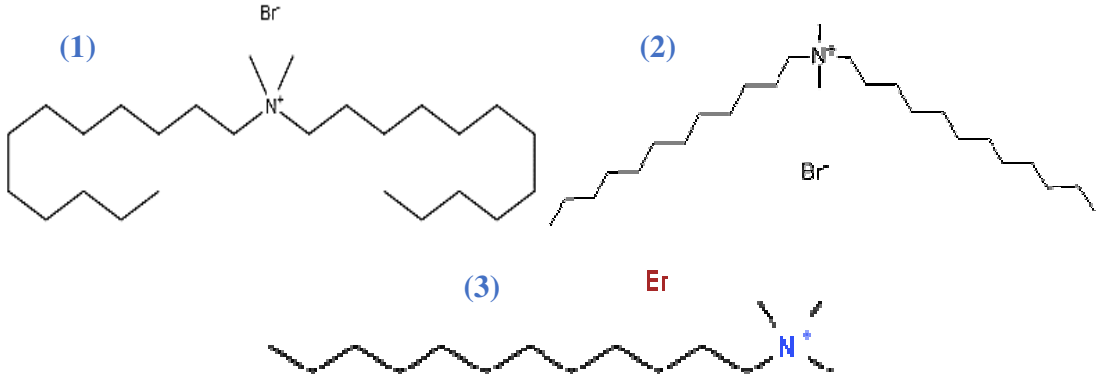


Fig1. (1) DODAB, (2) DDAB, (3) DTAB chemical structures

DODAB: Dimethyldioctadecylammonium bromide
DDAB: Didodecyldimethylammonium bromide
DTAB: Dodecyltrimethylammonium bromide

Materials and methods:

The asphaltenes were extracted by adding an excess of n-hexane with a 40: 1 ratio (volume / mass). Afterwards, the mixture was left in the dark at room temperature with gentle stirring for 24h; the dispersant obtained is left to settle for 24 hours. The supernatant liquid was removed by filtration using a 0.45 µm diameter pore membrane and washed several times with n-hexane until the supernatant became transparent to remove non-asphaltenic materials co-precipitated with the asphaltenes.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

The sample prepared by dissolving in toluene at the concentration 1 $g.L^{-1}$ and then titrated with n-hexane. The onset of asphaltene precipitation (APO) was determined by measuring the light absorbance of the titrated solution.
UV-Visible experiments were performed on a Genesis10 spectrophotometer and the apparent absorbance was measured at 750 and 850 nm wavelengths. The sample cuvette, purchased from Helma, had a path length of 10 mm.

Then, in order to study its stability, solutions with different volume percentages of the surfactants DTAB, DODAB and DDAB were added to the asphaltene solution in toluene. A specific volume of this mixture was titrated with n-hexane. Then the absorbance was measured regularly after each addition of hexane.

Results and discussions:

The Flocculation Threshold of asphaltenes in the absence and presence of surfactants was determined by UV-visible spectrophotometry, in the wavelengths 750 and 850 nm, the asphaltene solutions were titrated with n-hexane. The initial decline in absorbance is due to dilution, while the minimum absorbance corresponds to the precipitation onset.

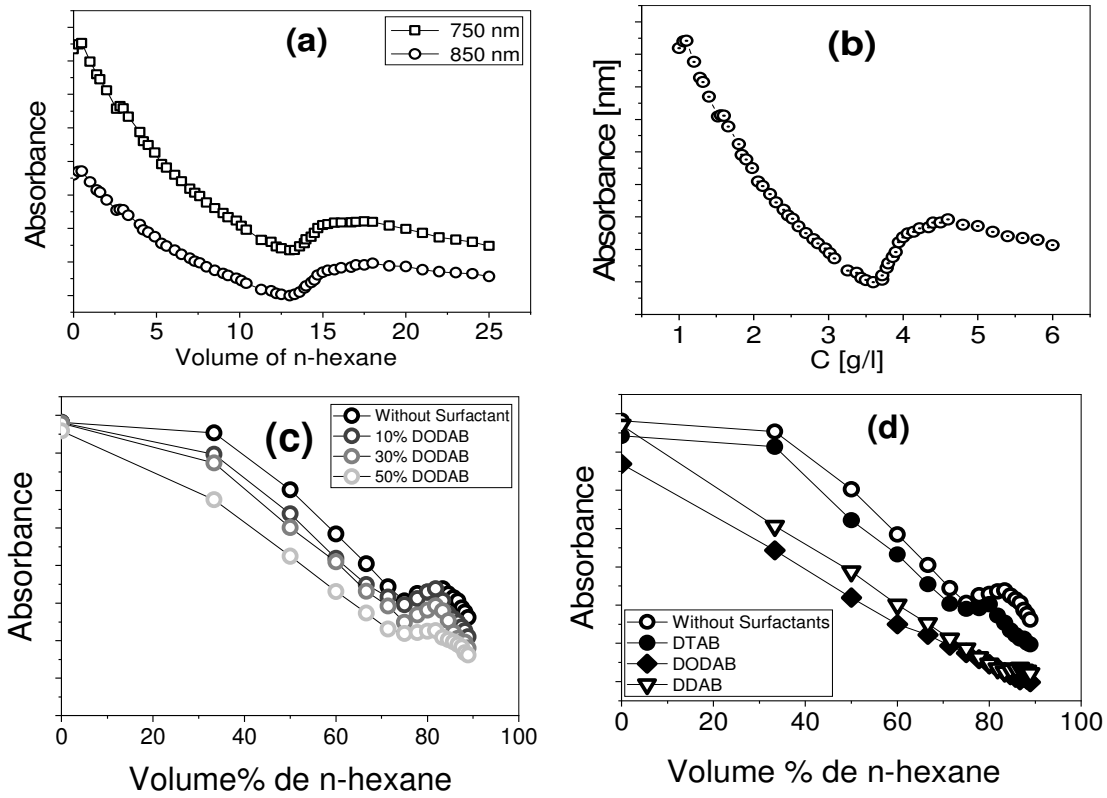


Fig2. a) Absorption curve for two wavelengths 850 and 750 nm as a function of n-hexane volume, determined by UV-Visible spectrometer, b) Variation of absorption as a function of asphaltene concentration, c) Variation of absorption as a function of n-hexane volume added to different percentages of DTAB (10%, 30%, and 50%). d) Variation of absorption as a function of n-hexane volume added to 50% of DDAB, DODAB, and DTAB.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

In the first part, the surfactant DODAB was tested at different percentages (10%, 30%, and 50%) in the asphaltene solution; it was noticed that the absorbance of the asphaltene aggregation decreased when 50% of the surfactant was added. For this reason, the aggregation of asphaltenes in the other two surfactants was examined only at this concentration (50%). Upon addition of the surfactants, a delay in the flocculation threshold is observed, especially in the DODAB, and DDAB surfactants. This confirms the result obtained in the literature that cationic surfactants with a double alkyl chain are more effective in inhibiting the aggregation of asphaltenes; this allows asphaltenes to be better stabilized by surfactants with a basic polar head group (positive charge) and a double alkyl chain (Faraoun, Daaou and Bounaceur, 2016). The results are given in (Fig. 2).

Conclusion:

Lately, a growing interest has focused on cationic surfactants for dispersing asphaltenes. In this work, the effect of DODAB, DDAB, and DTAB on the stability of asphaltenes in n-hexane-toluene mixture was studied.

The results obtained showed that the value of the precipitation onset is delayed when surfactants with double aliphatic chain are added, thus the polar and unbranched molecules of these surfactants stabilize the asphaltenes.

References:

Chen, Z. *et al.* (2016), *Molecular structure and association behavior of petroleum asphaltene*, in Structure and Bonding, pp. 1–38. doi: 10.1007/430_2015_181.

Faraoun, A., Daaou, M., Bounaceur, B. (2016), *Use of surfactants to mitigate precipitation of nonstable asphaltensdes*, Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects, 38(19), pp. 2830–2836. doi: 10.1080/15567036.2015.1017671.

Liu, T. *et al.* (2015), *Measurement of Asphaltene Precipitation Onset*, Recent Patent on Mechanical Engineering, 8(1), pp. 3–15.

Mansur, C. R. E. *et al.* (2009), *Determination of the onset of asphaltene precipitation by visible ultraviolet spectrometry and spectrofluorimetry*, Analytical Letters, 42(16), pp. 2648–2664. doi: 10.1080/00032710903243612.

Nikooyeh, K., Bagheri, S. R., Shaw, J. M. (2012), *Interactions between athabasca pentane asphaltenes and n -alkanes at low concentrations*, Energy and Fuels, 26(3), pp. 1756–1766. doi: 10.1021/ef201845a.

Al Sultan, A. *et al.* (2018), *Effect of the Surfactant on Asphaltene Deposition on Stainless-Steel and Glass Surfaces,* Energy and Fuels. doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b00215.

Tavakkoli, M. *et al.* (2015), *Indirect method: A novel technique for experimental determination of asphaltene precipitation*, Energy and Fuels. doi: 10.1021/ef502188u.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Modeling and characterization of the adsorption of methylene blue on palm petioles

Hawa BENDEBANE
1, PhD**,** Department of Chemistry- Annaba- Algeria, Laboratory LNCTS,
bendebanehawa@yahoo.fr

Salima Bendebane
2, Dr, Laboratory LOMOP, National higher school of mines and metallurgy
of Amar laskri-Annaba
salima.bendebane@ensmm-annaba.dz

Farida Bendebane
3, Dr, Department of Chemistry- Annaba- Algeria, Laboratory LOMOP,

Fadhel Ismail
4, Pr, Laboratory LOMOP, Department of Process Engineering Annaba- Algeria
ismailfadhel@yahoo.fr

Abstract:
This study is based on the absorption of methylene blue dye by the palm trunk to treat contaminated water.
The first part of the work is devoted to the preparation of the adsorbent from the palm tree stalk and their activation. In the second part the application of this adsorbent was examined with the objective of eliminating methylene blue present in polluted water.
The application of the Box-Behnken design made it possible to vary the following factors: the initial concentration of the dye, the temperature, the stirring speed and the mass of adsorbent.
The results showed that the adsorbent activated by HCl gives better removal yield and the optimal conditions for removing 65.04% BM are: $[MB]_0$ = 2 ppm; T = 40 ° C; W = 400 rpm and m_{ads} = 0.05 g.

Key words: Adsorption, MB, optimization, Box-Behnken, modeling, activation.

Introduction:

Pollution caused by organic dyes is one of serious environmental and health problems. The water pollution increasing day by day and destroy aquatic life because of the considerable discharge of wastewater by many industries such as textile, paper, plastics, foods, cosmetics, and leather into the receiving environment (Mahmoodi 2009a); (Mahmoodi, 2009b); (Mahmoodi, 2008); (Ali, 2001); (Pokhrel, 2004); (Thompson, 2001); (Robinson, 2001); (Banat, 1996).
Water pollution can be summed up in certain parameters such as: biochemical oxygen demand (BOD), chemical oxygen demand (COD) (Ali, 2001); (Pokhrel, 2004), suspended solids, bad smell, toxicity (high concentration of heavy metals, nutrients, fluorine and the presence of chlorinated phenolic compounds, etc.) (Robinson, 2001); (Banat, 1996). Also

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

aesthetics play a very important role in water quality. Moreover, color is the first indicator of water pollution.

To remove dyes from wastewaters, several processes have been investigated such as membrane separation, coagulation-floculation, electrochemical, ion exchange, photodegradation, ozonations, advanced oxidation, extraction, emulsified liquid membrane and adsorption. Among these processes adsorption is the most applied for the decolorization of wastewaters. The major advantages of this technique are it's a simple process and operation to realize, low-energy consumption and costs, high removal efficiency and its adsorbent being recycled and reused. Several effective, selective, and cheaper adsorbent materials were developed such as waste orange peel (Namasivayam, 1996), banana pith (Namasivayam, 1998), rice husk (McKay, 1986), clay (Ramkrishna, 1997), neem leaf powder (Bhattacharya, 2005), powdered activated sludge (Dogan, 2004), and activated car- bon/charcoal (Sharma, 2009). Recently, conducting polymer was tested in the adsorption of dye effluent (Chowdhury, 2004); (Debajyoti, 2009); (Mahanta, 2008).

In the present paper palm petioles was employed as a very cheap and environmentally substrate for adsorption experiments. And to increase its adsorption capacity a chemical activation was examined. Therefore, to have a total elimination of methylene blue, we chose to apply the Box-Behnken design. For this, four factors were varied such as: the initial dye concentration (between 2-10ppm), the mass of the adsorbent (0.01-0.03g), the stirring speed (between 0-400rpm) and the temperature (between 20-40 °C).

Experimental:

Chemicals and methods:

The palm petioles used in this study originate from the Algerian Sahara (Oued Souf). This adsorbent is used after chemical activation. cationic dye used in this study was methylene bleu (MB). Dye was purchased from Sigma-Aldrich without further purification. The chemical structure of dye was shown in Fig. 1.

Dye solutions were prepared using distilled water to prevent and minimize possible interferences in this study. Visible spectrophotometer (CecoMAM) was employed for absorbance measurements of samples. In order to investigate the surface characteristics of palm MEB-EDS was examined.

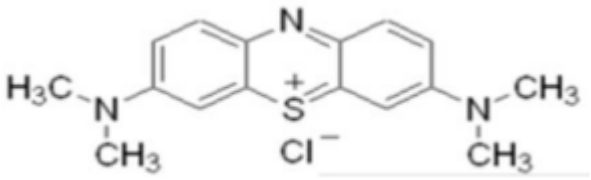


Fig1. The chemical structure of methylene bleu.

Actvation of adsorbant procedure:

The preparation of activated sorbents necessarily goes through preliminary stages (collection, grinding, particle size, etc.). These operations are followed by a chemical activation step using sulfuric acid or hydrochloric acid and finally additional treatments or purification of the product obtained (washing, drying, storage, etc.).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

The procedure adopted to activate the sorbent is as follows: 10 grams of the adsorbent are mixed with 2 L of the acidic solution of concentration 0.1N at room temperature for 24 hours. Afterwards, the mixture was washed with distilled water to remove excess acid, before undergoing filtration through filter paper and then air drying (Doğan 2009), (Gobi 2011), (Jumasiah 2005), (Aysu 2015), (Tzong-Horng 2010), (Ahmed 2012), (Basta 2011), (Boonamnuayvitaya 2004), (Ibañez 2002), (Tchuifon 2016).

Adsorption procedure:

Adsorption experiments were performed in a backer of 250 mL capacity. Temperature was kept constant using a thermostatic bath. The tests were performed by contacting a certain mass of adsorbent with 100 mL of desired concentration of cationic dye.
The residual concentration of the MB was analyzed by the spectrophotometric method using a visible spectrophotometer (CecoMAM) set at a wave-length of 665 nm, corresponding to a maximum absorbance determined experimentally.
Dye removal, $Y_{exp.}$(%), was obtained by equation 1:

$$Y_{exp.}\,(\%) = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \qquad \text{(eq 1)}$$

Where C_0 and C_{eq} are the initial and the equilibrium liquid-phase concentrations of MB (mg/L^{-1}) respectively.

Planing of sorption experiments :

The Box-Behnken was chosen to study the sorption of methylene blue by the palm petioles. The results obtained must undergo a statistical processing necessary to be able to study the effects of each parameters on the percentage of dye elimination, to model the response in the form of polynomials and to determine the optimal conditions for a better yield.

These effects will therefore be statistically analyzed by studying the variance in relation to the various experimental tests. Subsequently, the mathematical model will be determined by analyzing the polynomial regression of the response as a function of the various factors and the effects studied. The results will be tested for normality before being represented on the contour surfaces and response surfaces. Finally, the optimal conditions will be determined by the mathematical model and will be verified experimentally.
The factors studied and their levels are presented in Table 1

Parametres	**$[MB]_0$ (ppm)**	**T (°C)**	**w (rpm)**	**m_{ads} (g)**
Minium	2	20	0	0.01
Middel	6	30	200	0.03
Maximum	10	40	400	0.05

Table 1. Experimental domain of each factor.

Table 1 groups the factors and the experimental response for each of the 27 experiments carried out according to the Box-Behnken design. As well as the calculated yields of the sorption of methylene blue by the palm petioles.

Choice of adsorbent:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

In order to choose the best adsorbent capable of removing more dye, preliminary tests (T = ambient; w = 400 rpm, m_{ads} = 0.01g, $V_{solution}$ = 100 mL, $[MB]_0$ = 10 ppm) have been examined. It was found that the adsorbent activatd whith hydrochloric acid gives the best removel yields of methylene blue. This is possibly due to the existence of the many pores in the adsorbent which result from the action of HCl (fig.3). It has also been found that with HCl acid the equilibrium time is reached faster when compared with other adsorbents (fig. 2).

Test	$[MB]_0$ (ppm)	T (°C)	W (rpm)	m_{ads} (g)	Rdt_{exp} (%)	$Rdt_{thé}$ (%)
1	6	20	200	0.01	35.03	37.42
2	6	20	0	0.03	13.45	17.36
3	6	20	200	0.05	44.34	47.83
4	6	30	200	0.03	35.61	32.42
5	2	30	200	0.05	27.13	31.32
6	10	30	400	0.03	31.45	31.16
7	2	20	200	0.03	47.46	44.79
8	6	40	400	0.03	38.85	42.25
9	6	20	400	0.03	20.39	18.97
10	6	40	200	0.01	37.23	36.08
11	2	30	200	0.01	24.00	22.61
12	10	30	0	0.03	26.30	23.37
13	2	40	200	0.03	41.05	40.97
14	2	30	0	0.03	53.02	54.98
15	6	40	200	0.05	56.49	55.82
16	6	40	0	0.03	44.64	44.28
17	6	30	400	0.01	37.93	39.81
18	10	30	200	0.05	34.28	31.92
19	6	30	200	0.03	50.20	51.31
20	10	40	200	0.03	48.00	47.06
21	6	30	400	0.05	51.59	48.76
22	6	30	0	0.01	40.82	40.97
23	10	20	200	0.03	51.63	51.90
24	6	30	0	0.05	53.67	54.52
25	10	30	200	0.01	50.66	49.80
26	2	30	400	0.03	63.09	60.71
27	6	30	200	0.03	41.05	40.97

Table 2. Matrix of experience and the removal efficiency of MB.

Results:

Line Henry:

Henry's lines are useful for evaluating the normality of a data file, even when the number of observations is rather small. It was observed that the points tend to form a straight line, indicating that the residual values are distributed approximately normally (Fig.4). It is also observed that the ends of the distribution deviate slightly from a straight line.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

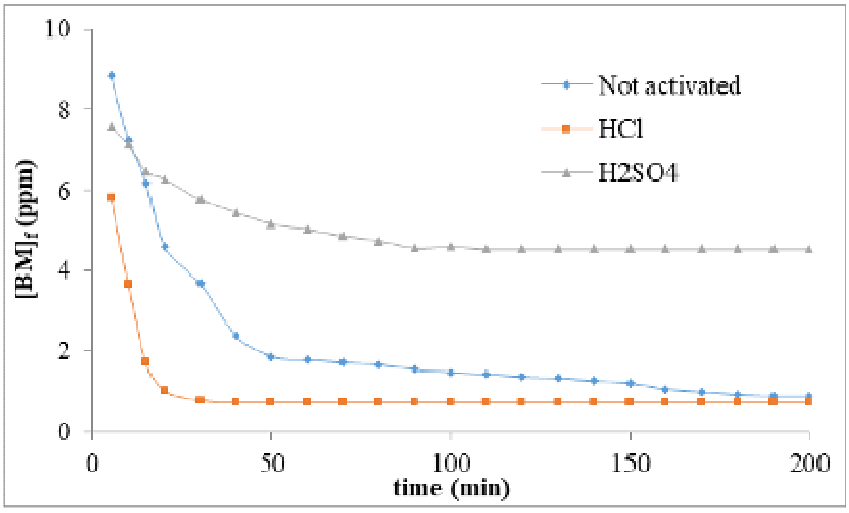


Fig2. Preliminary tests to choose the best adsorbent (T = ambient; w =400 rpm, m_{ads}= 0.01g, $V_{solution}$= 100 mL, $[MB]_0$ = 10 ppm)

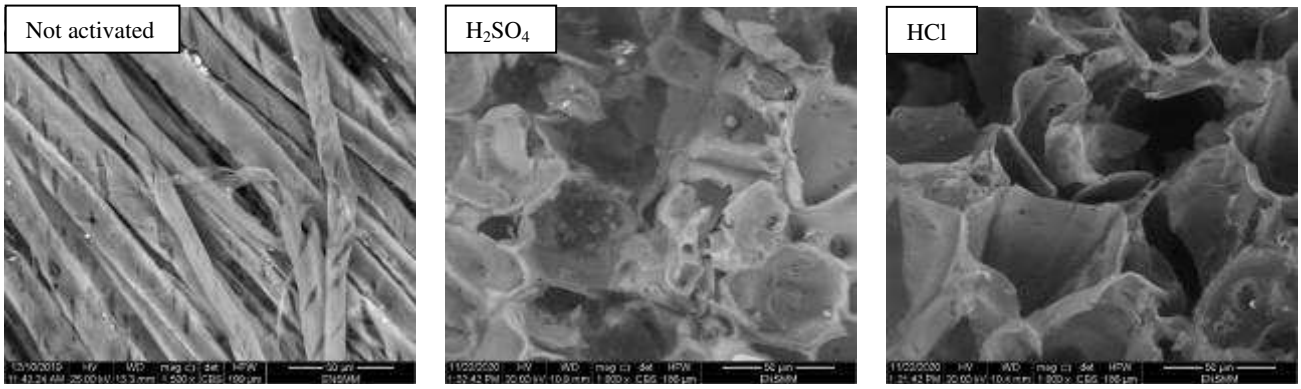


Fig3. Surface morphology of the various adsorbents before application.

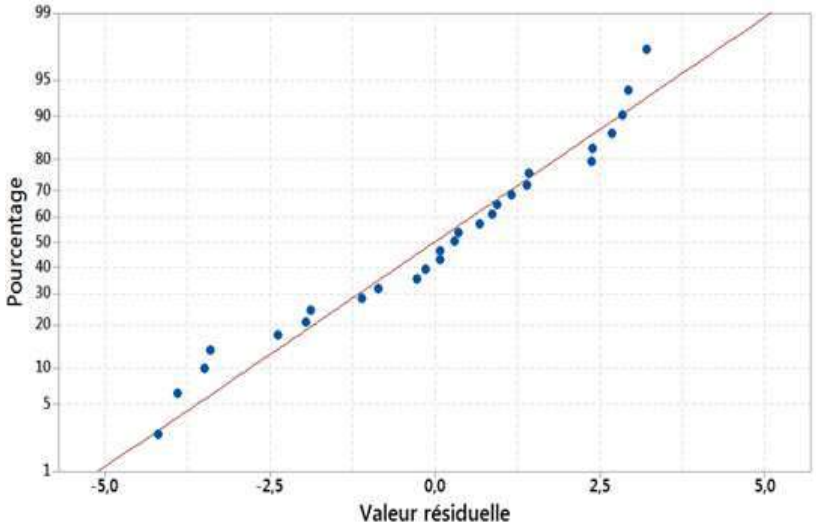


Fig 4. Line Henry

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Diagram of the main effects:

From Figure 5 it can be seen that by increasing the initial concentration of MB the removal efficiency is reduced. Increasing the temperature of the solution from 20 to 40 °C results an increase in MB removal efficiency from 38.60% to 42.56%. It has also been noted that increasing of the stirring speed improves the removal efficiency, which a value of 48.95% was obtained at 400 rpm. The same observation was obtained with the mass of the adsorbent, where the optimum value is 46.43% for a mass of 0.05 g.

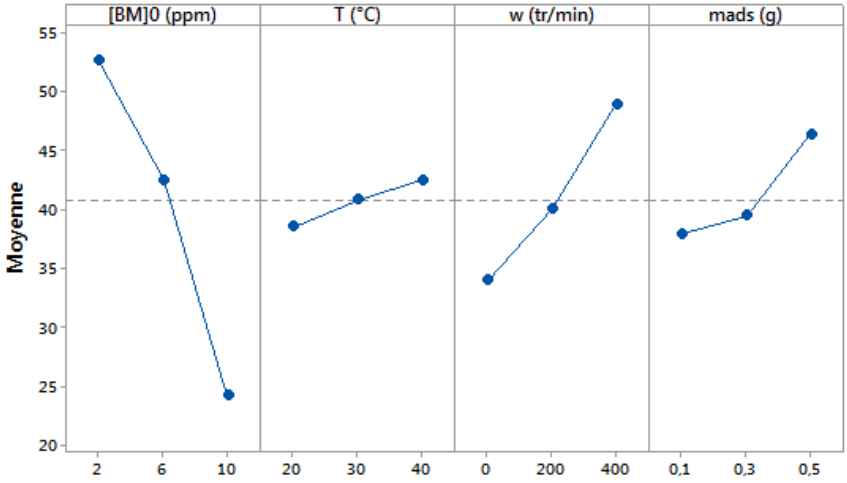


Fig 5. Main effects of the factors studied on the sorption of MB.

The representation of the strong interactions between the selected factors is given in Figure 6. It has been found that there is a strong interaction between temperatures 20-30 °C and stirring speed W (T-W) at 100rpm. There are also weak interactions between the following factors:

• $[MB]_0$-T: that is, between 2-6ppm of MB at the minimum level for T.

• T-W: at 400rpm is between all temperatures.

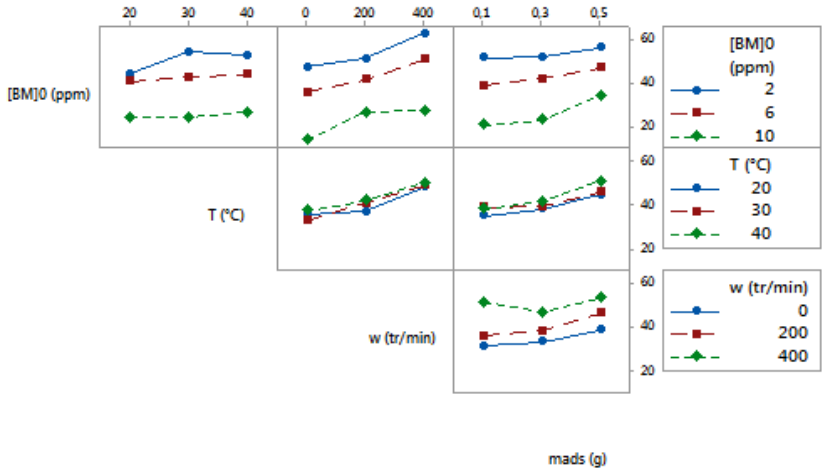


Figure 6. Main effects and interactions of yield as a function of the factors studied.

ANOVA

The ANOVA statistical analysis of experimental results are grouped in Table 3.

From Table 3, it can be seen that among the factors studied the most highly significant factors are the initial concentration of dye, the stirring speed, the adsorbent mass and the squared dye concentration ($[MB]^2$) with the values of P-value respectively 0.000; 0.000; 0.001 and 0.028.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Term	Coeff	Coef ErT	Valeur de T	Valeur de p
Constante	40.97	1.86	22.05	0.000
$[MB]_0$	-14.207	0.929	-15.29	0.000
T	1.976	0.929	2.13	0.055
W	7.469	0.929	8.04	0.000
m_{ads}	4.214	0.929	4.53	0.001
$[MB]_0$*$[MB]_0$	-3.47	1.39	-2.49	0.028
T *T	-0.30	1.39	-0.22	0.832
w*w	1.04	1.39	0.75	0.468
m_{ads}*m_{ads}	2.15	1039	1.55	0.148
$[MB]_0$*T	-1.60	1.61	-0.99	0.341
$[MB]_0$*w	-0.49	1.61	-0.30	0.767
$[MB]_0$*m_{ads}	2.26	1.61	1.40	0.186
T *w	0.14	1.61	0.09	0.930
T *m_{ads}	0.78	1.61	0.49	0.636
w *m_{ads}	-133	1.61	-0.83	0.425

Table 3. Coefficients according to the Box-Behnken design.

Mathematic model:

Using the regression coefficients with the coded units, we can construct a model equation representing the relationship between the response and the factors of studied.

$$Rdt\ (\%) = 37{,}1 - 0{,}47\ \mathbf{[MB]_0} + 0{,}486\ \mathbf{T} + 0{,}0384\mathbf{w} - 33{,}3\ \mathbf{m_{ads}} - 0{,}2171\ \mathbf{[MB]_0}\ \mathbf{*[MB]_0} - 0{,}0030\ \mathbf{T}\ \mathbf{*T} + 0{,}000026\mathbf{w*w} + 53{,}9\ \mathbf{m_{ads}*m_{ads}} - 0{,}0399\ \mathbf{[MB]_0}\ \mathbf{*T} - 0{,}00061\mathbf{[MB]_0*w} + 2{,}82\ \mathbf{[MB]_0*m_{ads}} + 0{,}000073\ \mathbf{T}\ \mathbf{*w} + 0{,}391\ \mathbf{T}\ \mathbf{*m_{ads}} - 0{,}0332\ \mathbf{w}\ \mathbf{*m_{ads}} \quad (2)$$

Response surfaces and contours

The software Minitab 18 allowed us to plot the response surfaces and contours for all factors with the chosen response. Indeed to simplify the representation, we have chosen to present the main results.

At the maximum level for stirring speed and adsorbent mass (W = 400 rpm and m_{ads} = 0.05g), removal yields exceed 65%. The good yields are located between 32 and 40 °C for the temperature and between 2ppm and 4ppm for the initial concentration of MB.
All surfaces have the same shape sloping from right to left where we notice maximum MB removal efficiency at the top of the response surface.

Optimization

The study of response surfaces and contour graphs allowed us to target the region of the experimental domain where the response is the best. An optimization under constraints is done. For this, we choose different starting points in the area of the dialog window (*response optimizer*) and a constraint on the targeted response (*lower and upper*). The results of the optimization indicate the optimal values for each factor. As well as the optimum value of the adsorption yield (Table 4).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

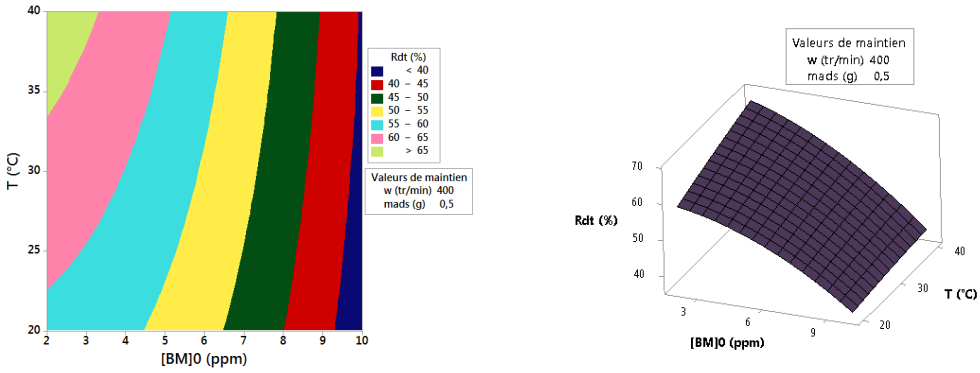


Fig. 7. Contour and response surface $[MB]_0$-T at W = 400 rpm and for m_{ads} = 0.05g

Parameters	Lower	Target	superior	FACTORS				ANSWER % eliminated
				$[MB]_0$ ppm	T °C	W rpm	m_{ads} g	
	13	70	80	2	40	400	0.05	67.68

Table 4. The optimization criteria.

We note that by setting the lower, target and upper values at the start, we obtain an overall solution for the four factors **of: $[MB]_0$ = 2 ppm**; **T = 40 °C**; **W = 400 rpm** and **m_{ads} = 0.05 g** for a response of **67.68**%.

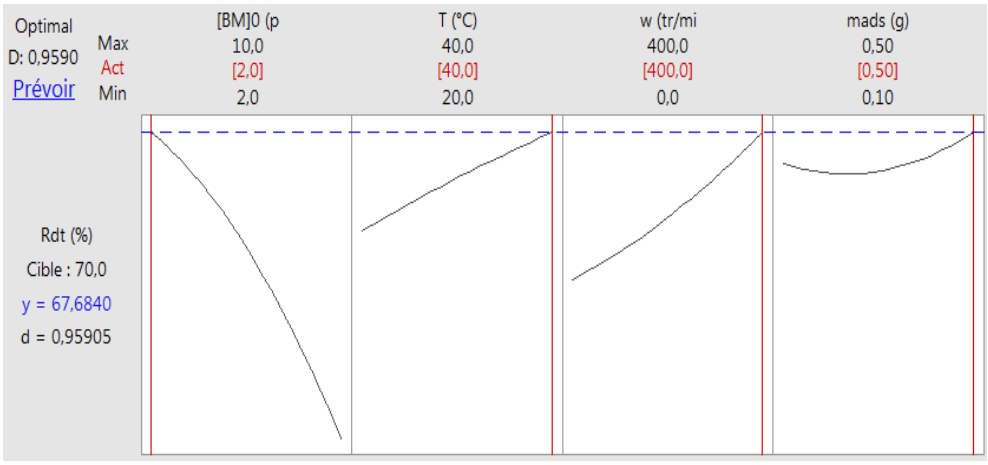


Fig. 8. Optimization response

Verification

A check is made of the optimal conditions obtained by the optimization. We take the same experimental setup, set the temperature of the bath at **40°C** and the stirring speed at **400 rpm**. We take a colored solution of **2mg/L** of MB and a mass of adsorbent of **0.05g**. The result of the sorption gives a percentage removed of **65.04%**.

Experimental yield depending on the theoretical yield

From Figure 10 it can be seen that the experimental and estimated yields are distributed around the regression line (R^2 = 0.966). The fit is very good.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

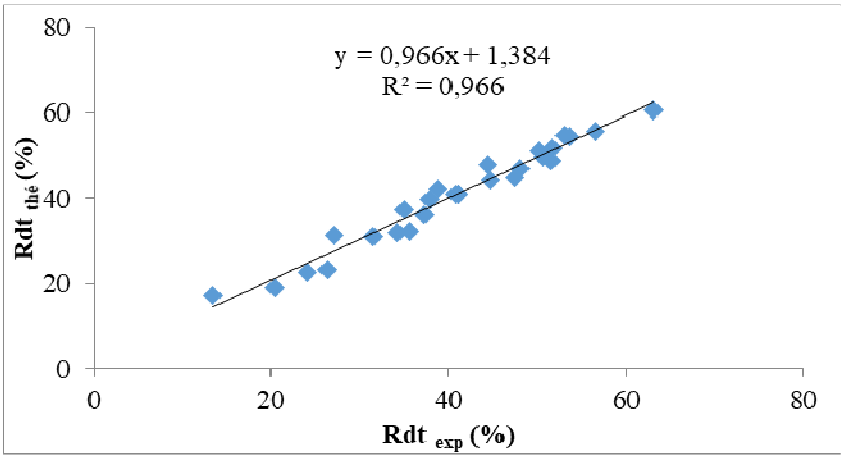


Fig.9. Graphical representation of measured responses as function of theoretical responses for MB elimiation.

Conclusion:

To remove methylene blue from aqueous solution, a new adsorbent was used. A physical and chemical characterization of this adsorbent was made.
In the aim of seeking optimal operating conditions which improve the percentage of elimination by sorption of the dye. an experimental planning by the Box-Behnken design was carried out.Indeed four factors were chosen such as the initial concentration of the dye, the stirring speed (W), the temperature of the solution (T) and the mass of the adsorbent.

It was found that the highly significant factors based on ANOVA are the initial concentration of MB, stirring speed, adsorbent mass and squared dye concentration ($[MB]^2$).
The optimal conditions found for the removal of Methylene Blue are:
An initial concentration of MB = 2 ppm;
A temperature = 40 ° C,
A stirring speed = 400 rpm;
And a mass of the adsorbent = 0.05g
For a theoretical response of **67.68%** and experimental of **65.04%.**

References

Ahmed M.J. And Dhedan S.K. (2012), *Equilibrium isotherms and kinetics modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons*, Fluid Phase Equilibria, 317 -914.

Ali M., Sreekrishnan T.R. (2001), Aquatic toxicity from pulp and paper mill effluents: a review, Adv. Environ. Res., 5, 175–196.

Aysu T., Kuçuk M.M. (2015), *Removal of crystal violet and methylene blue from aqueous solutions by activated carbo prepared from Ferula orientalis*, International Journal of Environmental Science and Technology 12(7), 2273-2284.

Banat I.M., Nigam P., Singh D., Marchant R., (1996*), Microbial, decolorization of textile-dye containing effluents: a review*, Bioresour. Technol., 58, 217–227.

Basta A.H., Fierro V., Saied H. and Celzard A. (2011), *Effect of de ashing rice straws on their derived activated carbons produced by phosphoric acid activation. Biomass and bio energy*, 35: 1954-1959.

Bhattacharya K.G., Sharma A. (2005) *Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem (Azadirachta indica) leaf powder*, Dyes Pigm., 65, 51 – 59

Boonamnuayvitaya V., Chaiya C., Tanthapanichakoon W. (2004), *The preparation and characterisation of activated carbon from coffee residue*, J. Chem. Eng. Japan, 37 (12), 1504-151.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Chowdhury A.N, Jesmeen S.R, Hossain M.M. (2004), *Removal of dyes from water by conducting polymeric adsorbent,* Polym. Adv. Technol., 15, 633 – 638.

Debajyoti M, Giridhar M, Radhakrishnan S, Satish, P. (2009), *Adsorption and desorption kinetics of anionic dyes on doped polyanilin,* J. Phys. Chem. B. 113, 2293 – 2299.

Dogan M, Alkan M, Turkyilmaz A, Ozdemir Y. (2004), *Kinetics and mechanisms of removal of methylene blue by adsorption on perlite,* J. Hazard. Mater, 109, 141 – 148.

Doğan M., Abak H., Alkan M. (2009), *Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters*, Journal of Hazardous Materials, 164, 172-181.

Gobi K. Mashitah M.D. Vadivelu V.M. (2011), *Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorben from palm oil mill effluent waste activated sludge: equilibrium, thermodynamics and kinetic studies*, Chemical Engineering Journal, 171, 1246– 1252.

Ibañez E.F. (2002), *Étude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous*, Doctorat en Sciences. Université de Granada.

Jumasiah A., Chuah T.G., Gimbon J., Choong T.S.Y., Azni I. (2005), *Adsorption of basic dye onto palm kernel shell activated carbon: sorption equilibrium and kinetics studies,* Desalination, 186, 57–64.

Mahanta D., Giridhar S., Madras, R., Patil S. (2008), *Adsorption of sulfonated dyes by polyaniline emeraldine salt and its kinetics*. J. Phys. Chem., B. 112, 10153 – 10157.

Mahmoodi N.M., Arami M. (2009a), Degradation and toxicity reduction of textile wastewater using immobilized titania nanophotocatalysis, J. Photochem. Photobiol. B Biol., 94, 20–24.

Mahmoodi N.M., Arami M. (2009b), *Numerical finite volume modeling of dye decolorization using immobilized titania nanophotocatalysis*, Chem. Eng. J., 146, 189–193.

Mahmoodi N.M., Arami M. (2008), *Modeling and sensitivity analysis of dyes adsorption onto natural adsorbent from colored textile wastewater*, J. Appl. Polym. Sci., 109, 4043–4048.

McKay G., Ramprasad G., Mowli PP. (1986), *Equilibrium studies for the adsorption of dyestuffs from aqueous solutions by low-cost materials,* Water. Air. & Soil Pollution, 29, 273 – 283.

Namasivayam C, Muniasamy N, Gayatri K, Rani M, Ranganathan K. (1996), *Removal of dyes from aqueous solution by cellulosic waste orange peel,* Bioresour. Technol., 57, 37 – 43.

Namasivayam C., Prabha D., Kumutha M. (1998) Removal of direct red and acid brilliant blue by adsorption onto banana pith. Bioresour. Technol. 64, 77 – 79.

Pokhrel D., Viraraghavan T. (2004), *Treatment of pulp and paper mill wastewater: a review*, Sci. Total Environ., 333 37–58.

Ramkrishna K.R., Viaraghavan T. (1997), *Dye removal using low cost adsorbents*. Water Sci. Technol., 36, 189 – 196.

Sharma YC., Uma SN., Upadhyay GF. (2009), *Adsorptive removal of a basic dye from water and wastewater by activated carbon,* J. of Applied Science in Environmental Sanitation, 4, 21 – 24.

Robinson T., McMullan G., Marchant R. (2001), *Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative*, Bioresour. Technol., 77, 247–255.

Tchuifon T.D. (2016), *Adsorption des composés phénoliques sur des charbons actifs préparés par activation chimique des balles de riz et des marcs de café*, Thèse de doctorat, Université de dschang.

Thompson G., Swain J., Kay M., Forster C.F., (2001), *The treatment of pulp and paper mill effluent: a review,* Bioresour. Technol., 77, 275–286.

Tzong-Horng L. (2010), *Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation,,* Chem. Eng. J., 158,129–142.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Etude numérique de l'influence des ailettes sur la fusion de la paraffine n-eicosane

Farida IACHACHENE
Laboratoire Génie Physique des Hydrocarbures, Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie, Université M'Hamed Bougara de Boumerdes, Algerie
E-Mail : f.iachachene@univ-boumerdes.dz

Zoubida HADDAD
Ecole Nationale Supérieur des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral (ENSSMAL), Campus Universitaire de Dely Ibrahim Bois des Cars Dély, Algerie.

Malika KABACHE
Département de physique, Faculté des sciences, Université M'Hamed Bougara de Boumerdes, Algerie

Abstract:
Les systèmes de stockage de l'énergie par chaleur latente, dans lesquels on utilise des matériaux à changement de phase (MCP), ont reçu ces dernières années une attention particulière. La raison majeure de l'utilisation de ces systèmes correspond à leur grande capacité énergétique pendant la fusion ou la solidification comparativement aux systèmes à chaleur sensible. L'objectif de ce travail est de décrire les phénomènes qui se déroulent au cours de la fusion de la paraffine n-eicosane (phase de stockage), ainsi que l'effet de l'ajout des ailettes à l'unité de stockage. L'approche numérique est une méthode des volumes finis, basée sur le modèle enthalpie- porosité. Il a été constaté que l'ajout des ailettes favorise le temps de fusion jusqu'à 77.8%.

Mots clés : CFD ; Fusion, Matériau à changement de phase, stockage de l'énergie.

Introduction :

En raison de la croissance en besoin d'énergie, plusieurs technologies sont apparues, pour en réduire sa consommation. Cette demande croissante a motivé les chercheurs à développer des sources d'énergie renouvelables. Le principal défi de la gestion de l'énergie thermique est de développer des matériaux ayant une capacité de stockage d'énergie élevée. Parmi ces techniques, le stockage d'énergie par chaleur latente (SETCL), les matériaux utilisés pour ce type de stockage sont connus sous le nom de Matériaux à Changement de Phase (Sharma, 2009).

Les MCP ont une grande variété d'applications telles que les systèmes de chauffage solaire, contrôle de température des panneaux photovoltaïques, bâtiments, refroidissement électronique, contrôle de la température des batteries, réfrigération et récupération de chaleur perdue (Karami, 2020). Cependant, l'inconvénient majeur des MCP est leur faible conductivité thermique, ce qui diminue le taux de transfert de chaleur et restreint leur utilisation dans les unités SETCL à grande échelle (Karami, 2020). Afin d'améliorer les performances thermiques du SETCL, de nombreuses techniques ont été établies pour améliorer la conductivité thermique des MCP tels que l'utilisation des ailettes (Karami, 2020),

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

les structures poreuses à haute conductivité thermique (Tauseef-ur-Rehman, 2019) et les nanoparticules (Al-Jethelah, 2019).

Une étude expérimentale a été réalisée par (Kamkari, 2014) sur la fusion d'un MCP dans une cavité rectangulaire avec et sans ailettes horizontales. Ils ont déduit que l'augmentation du nombre d'ailettes tend à diminuer le temps de fusion. Afin d'améliorer ce dernier dans un élément de stockage (Ji, 2018) proposent d'ajouter des ailettes parallèles à angles inclinés. Après plusieurs tests numériques, ils ont constaté que les ailettes disposées parallèlement d'un angle inclinaison -15° accélèrent le processus de la fusion. (Kamkari, 2018) ont entrepris une étude expérimentale dans le but d'améliorer la vitesse de fusion d'acide laurique par l'ajout des ailettes dans des cavités rectangulaires et ceci sous différents angles d'inclinaison. Ils ont conclu que l'inclinaison simple de l'enceinte peut être plus efficace pour améliorer la vitesse de fusion que l'ajout des ailettes à la cavité verticale. Ils ont constaté que l'augmentation du nombre des ailettes au-delà d'une certaine valeur (trois ailettes) entraîne une limitation des performances thermiques. Ils expliquent que cela est dû au fait que l'ajout d'ailettes augmente la surface de transfert de chaleur, mais entretemps il augmente simultanément la résistance à l'écoulement du MCP liquide ce qui va conduire à ralentir le flux convectif et donc le transfert de chaleur à l'intérieur du MCP.

Une étude numérique a été entreprise par (Mousavi, 2019) dans le but d'améliorer les performances thermiques de la fusion d'une unité de stockage de forme cylindrique contenant des ailettes horizontales de cuivre, remplie d'un MCP avec des nanoparticules de type Al_2O_3. Leurs résultats indiquent qu'une augmentation du nombre des ailettes améliore le transfert de chaleur avec une réduction de temps de fusion du MCP jusqu'à 25,7%. Mais, l'ajout de 5% de Al_2O_3 au MCP (nano-MCP) sans les ailettes n'améliore le temps de fusion que de 5,5%. Ils concluent que le meilleur résultat correspond à l'utilisation simultanée de nano-MCP (5% des Al_2O_3) et des ailettes (trois ailettes) qui pourraient améliorer le temps de fusion jusqu'à 28,3%.

Le présent travail s'inscrit dans ce contexte, notre objectif est d'étudier l'influence des ailettes de différentes dimensions sur le processus de fusion dans une cavité rectangulaire différentiellement chauffée remplie d'un matériau à changement de phase.

Méthodologies :

Modèle physique

Le modèle physique utilisé dans cette étude est schématisé par la Fig.1. Il s'agit d'une cavité rectangulaire de hauteur H, de largeur L et de profondeur E avec des ailettes remplies d'un MCP. Les ailettes sont en cuivre de hauteur h de longueur E et d'épaisseurs e.

Le rapport profondeur/largeur (E/L) de la cavité est considéré très grand afin de négliger les effets de la tridimensionnalité qui apparaissent dans les phénomènes d'écoulement lors de la fusion (Uzabakiliho (1995)). Le problème se réduit à une étude bidimensionnelle dont les paramètres géométriques sont regroupés dans le tableau1.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

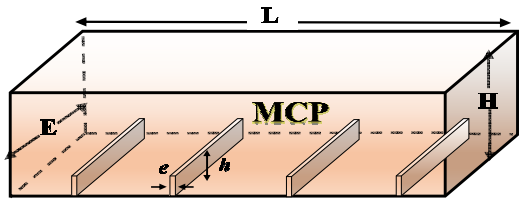


Fig.1 Unités de stockages à modéliser.

Paramètres	Dimensions
Hauteur de l'unité de stockage	H=2cm
Largeur de l'unité de stockage	L=4 cm
Hauteur des ailettes	h=0.5, 1, 1.5 cm
Largeur des ailettes	E (profondeur de la cavité)
Epaisseurs des ailettes	e=1mm

Tableau.1 Paramètres géométriques.

Afin d'étudier l'influence de la hauteur des ailettes sur la fusion de la paraffine, quatre configurations ont été étudiées: cas A (sans ailettes, h=0), cas B (h=0.5 cm), cas C (h=1 cm) et cas D (h=0.5 cm).

Dans cette étude nous avons choisis la cire paraffine n- eicosane ($C_{20}H_{42}$) dont les propriétés thermophysiques du MCP sont considérées comme constantes dans les deux phases (solide/liquide). Elles sont illustrées dans le tableau 2.

Property	PCM solid	PCM liquid
Melting point T_f, C°	36.4	-
Density ρ, Kg/m^3	910	769
Specific heat C_p ,J/Kg k	1926	2400
Thermal conductivity k ,W/mK	0.423	0.146
Latent heat of fusion L_f ,J/kg	248000	-
Dynamic viscosity μ, Kg/ms	-	3,845 10^{-3}
Thermal expansion coefficient β, K^{-1}	-	8,161 10^{-4}

Tableau 2. Thermophysical properties of n-eicosane (Iachachene (2021))

Dans cette étude le changement de phase est modélisé par la méthode « enthalpie-porosité » connue aussi sous le nom de méthode enthalpique de Voller (Brent,1988). Le problème est considéré bidimensionnel, le MCP en phase liquide est considéré comme un fluide newtonien incompressible avec l'approximation de Boussinesq et en régime laminaire.
Les équations régissant le problème considéré peuvent être écrites comme suit :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t}+\frac{\partial(\rho U)}{\partial t}+\frac{\partial(\rho V)}{\partial t}=0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\rho U)}{\partial t}+\frac{\partial(\rho UU)}{\partial x}+\frac{\partial(\rho UV)}{\partial y}=-\frac{\partial P}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial x}\left(\mu\frac{\partial U}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\mu\frac{\partial U}{\partial y}\right)+S_x \quad (2)$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$\frac{\partial(\rho V)}{\partial t}+\frac{\partial(\rho UV)}{\partial x}+\frac{\partial(\rho VV)}{\partial y}=\frac{\partial P}{\partial y}+\frac{\partial}{\partial x}\left(\mu\frac{\partial V}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(\mu\frac{\partial V}{\partial y}\right)+(\rho\beta)g\left(T-T_m\right)+S_y \quad (3)$$

$$\frac{\partial(\rho H)}{\partial t}+\frac{\partial(\rho UH)}{\partial x}+\frac{\partial(\rho UH)}{\partial y}=\frac{\partial}{\partial x}\left(k\frac{\partial T}{\partial x}\right)+\frac{\partial}{\partial y}\left(k\frac{\partial T}{\partial y}\right) \quad (4)$$

Où S_h représente le terme source qui peut être interprété comme la source de chaleur issue de la chaleur latente. Ce terme est défini par :

$$S_h=\frac{\partial\left(\rho L_f f\right)}{\partial t} \quad (5)$$

L_f est la chaleur latente de fusion et H qui est l'enthalpie de changement de phase, prend la forme générale suivante :

$$H=\int_T^{T_m} C_p\,dT+f\;L_f \quad (6)$$

f Est la fraction liquide qui est la variable qui représente l'état d'un MCP, sa valeur varie de 0 jusqu'à 1.

$$f=\begin{cases}0 & ,T<T_s\\ \dfrac{T-T_s}{T_l-T_s} & ,T_s\le T\le T_l\\ 1 & ,T>T_l\end{cases} \quad (7)$$

Les conditions initiales et aux limites sont schématisées sur la fig.2, à t=0 le MCP est à une température T_0 inférieure à la température de fusion T_f.

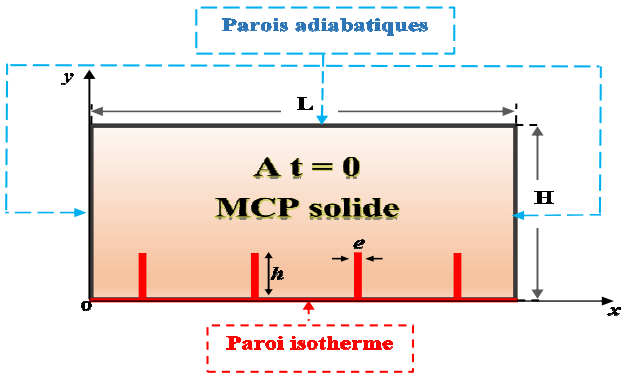


Fig.2 Conditions aux limites et initiales.

Méthode numérique :

Dans cette étude, le calcul est mené à l'aide du code ANSYS 16.0 - FLUENT. Ce logiciel est un code CFD qui permet la prédiction des écoulements fluides par une résolution des équations qui gouvernent le mouvement se basant sur la méthode des volumes finis et des schémas de discrétisation existant dans sa base de données. L'interpolation de la pression est

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

effectuée par le schéma PRESTO et celle des termes des équations de transport est réalisée par le schéma d'interpolation 'Second Order'. Le couplage vitesse-pression est réalisé par l'algorithme SIMPLE. Le critère de convergence est fixé à 10^{-10} pour l'équation d'énergie et à 10^{-6} pour les équations de quantité de mouvement et de continuité, le nombre d'itérations pour chaque pas de temps étant considéré comme 500. Le pas de temps utilisé pour les calculs est fixé à 0,1 s.

Test de maillage :

La présence de parois solides nécessite l'utilisation d'un maillage serré au voisinage des parois de la cavité et les parois des ailettes, afin de bien prendre en compte les variations rapides des différentes variables (voir la fig.3). Une étude préliminaire avec quatre grilles différentes a été effectuée : (80×100), (100×150), (150×200) et (200×250). Sur la fig.4 nous présentons la variation de la fraction liquide *f* au cours de la fusion pour le cas sans ailettes. Nous remarquons que les prédictions numériques de la valeur de la fraction liquide donnée par les grilles (100×150), (150×200) et (200×250) sont identiques. Dans la présente étude nous avons retenu la grille (150×200).

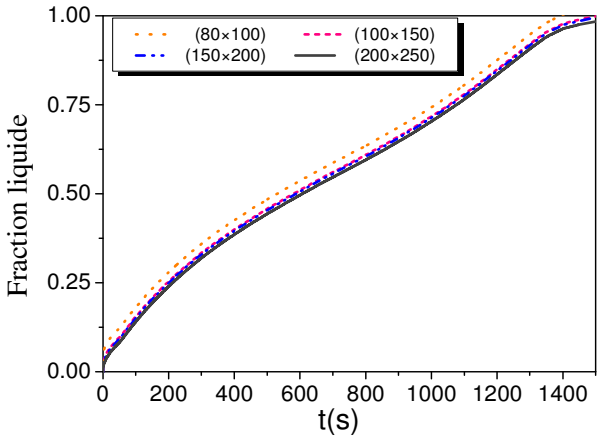


Fig.4 Influence du maillage sur l'évolution de la fraction liquide au cours de la fusion.

Afin de valider le modèle enthalpique et la méthode numérique choisie dans le logiciel ANSIS- Fluent, une étude comparative entre les résultats de la présente étude et ceux obtenus par l'expérience de Gau(1986) et les prédictions numériques de Brent (1988) pour la fusion de Gallium dans une enceinte rectangulaire de hauteur 6.35 cm et de largeur 8.89 cm, à Pr = 0,0216, Ste = 0,039, et Ra = 6 × 105 a été effectuée.

La fig.5 illustre l'évolution de l'interface solide-liquide de Gallium durant la fusion. Les résultats obtenus par la présente étude approchent considérablement avec les résultats de Gau (1986) et Brent (1988).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

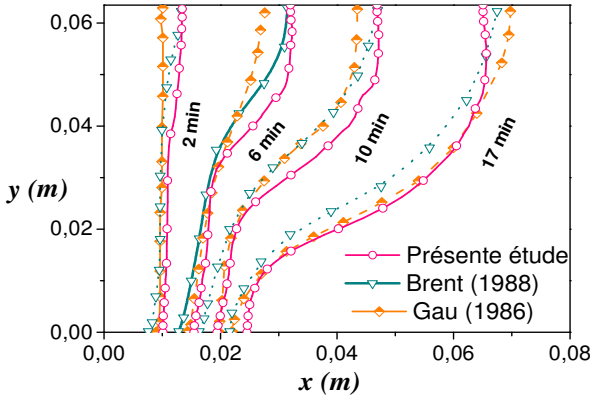


Fig.5 Comparaison du front de fusion à différents instants obtenue par la présente étude et des travaux antérieures.

Une autre comparaison entre le mouvement de l'interface solide-liquide dans une cavité carrée avec ailette au cours de la fusion, obtenues par la présente étude et ceux de Arıcı (2020) sont présentées sur la fig.6 à de différents instants. Nous remarquons un bon accord entre les deux prédictions. On constate alors que ANSIS16.-Fluent prédit avec succès les problèmes à changement de phase.

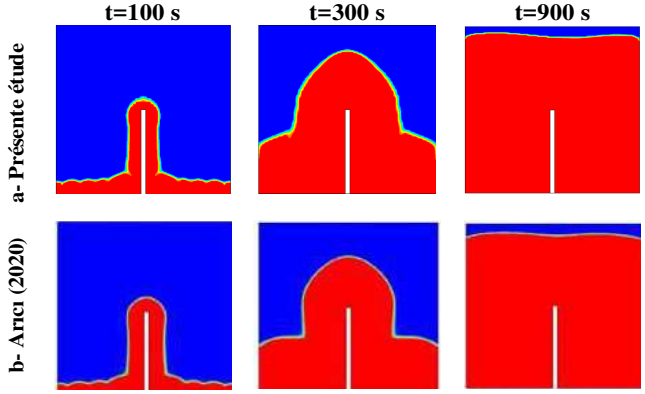


Fig.6 Mouvement de l'interface solide-liquide dans la cavité au cours de la fusion : a-Présente étude, b-Résultat Arıcı (2020).

Résultats et discussion :

Sur les figures 7, 8 et 9, nous avons comparé respectivement l'évolution de l'interface solide-liquide, les contours de températures et les lignes de courant au cours de la fusion pour tous les cas considérées. On remarque aux premiers instants (t=10s et t=50s) le processus de fusion de la paraffine est géré par la conduction, l'échange par convection étant moins prononcé. Dans ce cas la paraffine fondue adopte la forme de la paroi chauffée et les isothermes ne sont pas déformées. L'intégration des ailettes serre à augmenter la conduction dans cette zone, la quantité de la paraffine fondu est plus importante dans le cas avec ailettes et elle dépend fortement de la hauteur de ces ailettes. Au-delà de t=50s, on remarque plusieurs paires de vortex contrarotatives se développant dans la paraffine liquide sur la paroi chauffée de la cavité. Le champ de température montre que les panaches de la paraffine liquide près de la

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

surface inférieure se déplacent vers le haut entre deux paires de tourbillons et heurtent l'interface solide-liquide pour tous les cas étudiés. Dans le cas d'une cavité avec des ailettes, le flux de liquide chaud des deux côtés verticaux d'une ailette se lève ou s'agrandit et forme deux grands tourbillons formant un panache thermique au-dessus des ailettes. L'ondulation de l'interface est le résultat des impacts des panaches thermiques à l'interface. Les panaches thermiques abandonnent une partie de leur énergie au MCP solide, puis tombent près du bord des cellules. Un tel flux augmente le transfert d'énergie de la paroi chaude à l'interface solide-liquide et améliore le mélange dans la partie liquide du MCP. Au fur et à mesure que la fusion progresse, le nombre de tourbillons diminue et leur volume augmente en se fusionnant. Des remarques similaires ont été rapportées dans les travaux de Joneidi (2019) et Karami (2018).
On remarque aussi que la hauteur des ailettes accélère la fusion de la paraffine. Par exemple à t=400s la paraffine du cas D est complètement fondue, par contre le cas sans ailettes (cas A) c'est le un tiers (1/3) de la paraffine qui s'est fondu. Ceci est dû à l'augmentation de la surface d'échange.

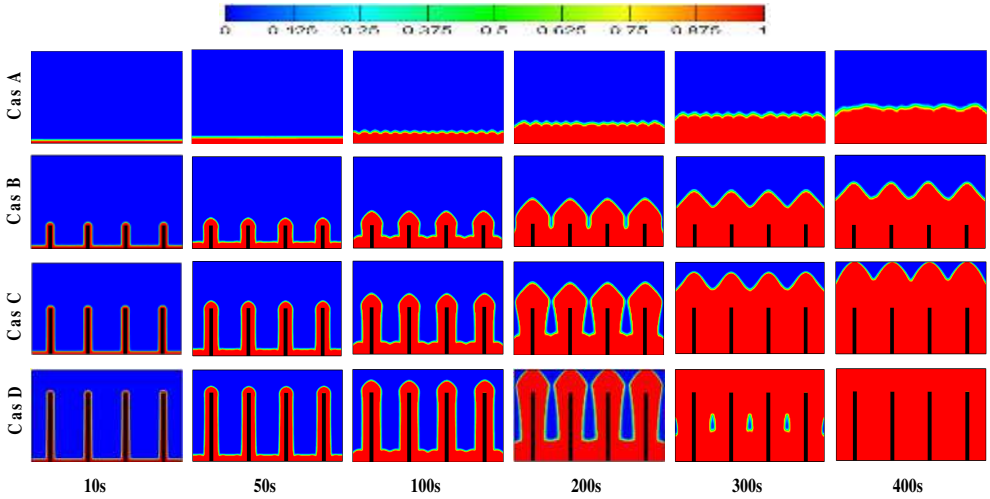


Fig.7 Mouvement de l'interface solide-liquide dans la cavité au cours de la fusion.

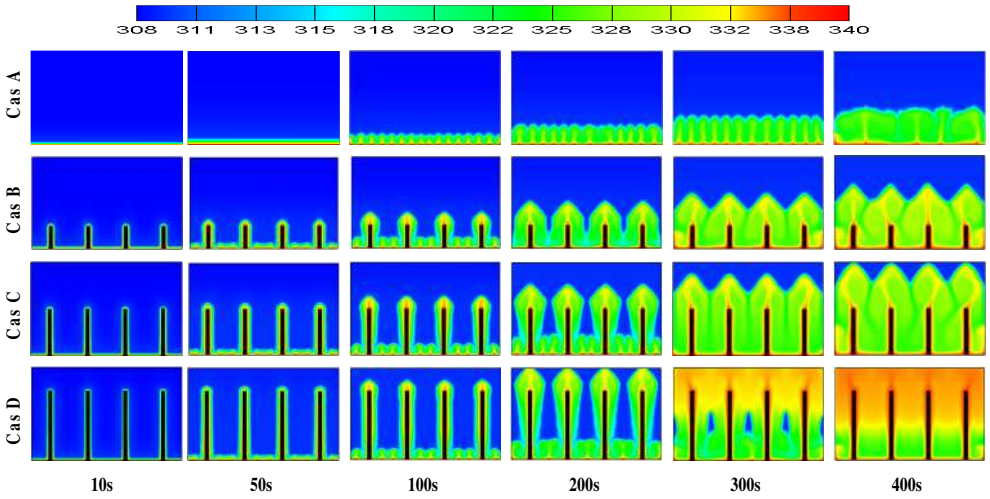


Fig. 8 Evolution les isothermes au cours de la fusion.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

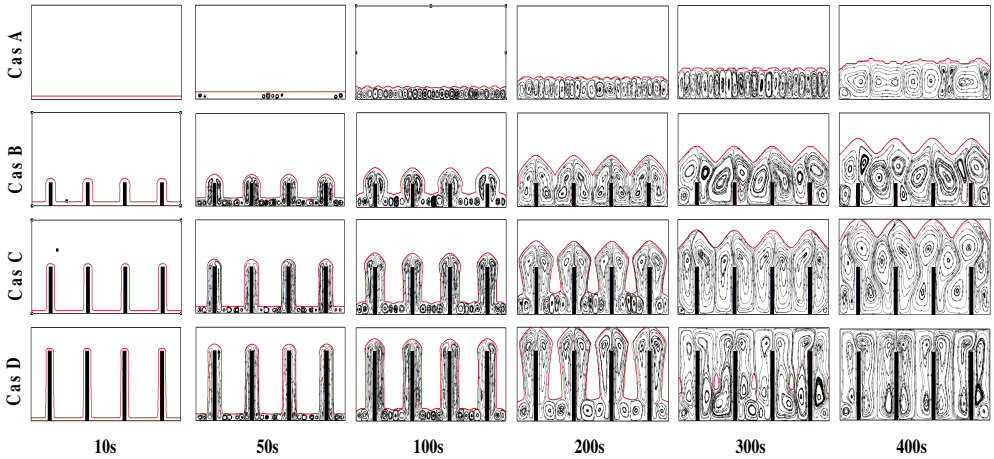


Fig.9 Evolution les lignes de courant de la phase liquide au cours de la fusion.

Nous avons tracé sur la fig.10 l'évolution instantanée de la fraction liquide au cours de la fusion pour les quatre configurations étudié (cas A, B, C et D). La fraction liquide est le rapport entre le volume solide fondu à l'instant t et les volumes totaux du matériau à changement de phase (la paraffine n- eicosane) à l'état initial solide. D'après cette figure, il est clair que le temps de fusion dans le cas avec des ailettes s'est nettement amélioré et il diminue avec la croissance de la hauteur des ailettes. Ceci est dû à l'augmentation de la surface d'échange.

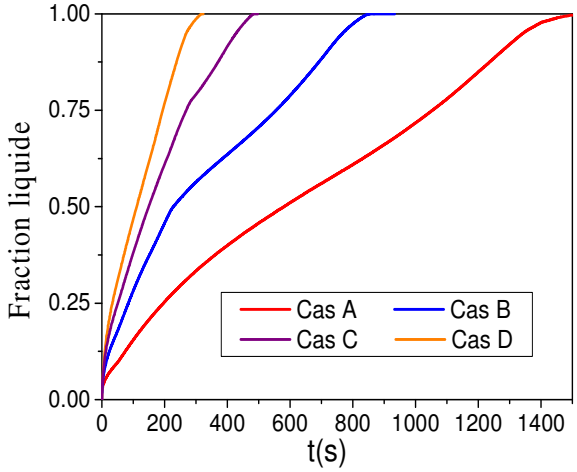


Fig.10 Fraction liquide au cours de la fusion de la paraffine.

Pour quantifier l'efficacité de la fixation des ailettes dans la cavité sur le temps total de la fusion τ_f, nous avons calculé les taux de variation sur le temps de fusion total déduits par l'équation :

$$RE = \frac{\tau_{f\ cas} - \tau_{f\ casA}}{\tau_{f\ casA}}\ \% \qquad (8)$$

L'histogramme de la fig.11 regroupe les valeurs de ces taux pour les différents cas étudiés. On remarque que le temps de fusion est amélioré pour tous les cas avec des ailettes, il atteint sa valeur maximale de 77.8% dans le cas D.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

On remarque que la fixation des ailettes dans une cavité de stockage ainsi que leurs longueurs jouent un rôle important au cours de la fusion.

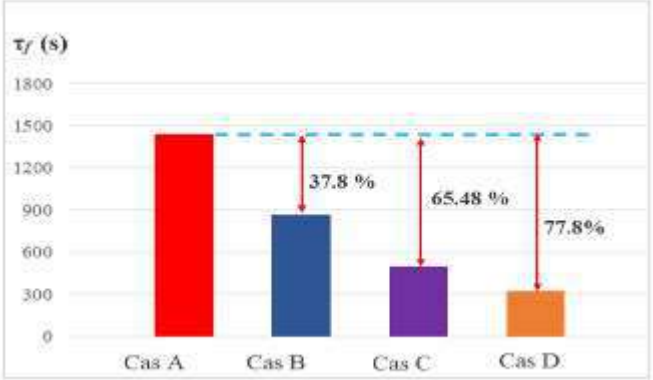


Fig.11 Amélioration le temps de fusion

Conclusion :

Dans ce travail, nous avons étudié numériquement le processus de fusion dans une cavité rectangulaire remplie de la paraffine n-eicosane considérée comme un matériau à changement de phase. Des ailettes de dimensions différentes ont été introduites dans l'unité de stockage. L'évolution de l'interface solide-liquide a été étudiée et comparée au cas sans ailettes. Nous avons constaté que les ailettes renforcent la convection naturelle dans la paraffine fondue ce qui conduit à l'amélioration du temps de fusion, il atteint sa valeur maximale pour les ailettes de longueur h=1.5cm avec une amélioration de 77.8%.

L'effet de l'ajout des ailettes ainsi que leurs longueurs jouent un rôle très important dans l'accélération du processus de la fusion. Donc une telle configuration doit être utilisée dans les applications d'ingénierie afin de réduire le temps de la charge dans les dispositifs de stockage thermique.

Référence :

Sharma A., Tyagi V.V., Chen C.R , Buddhi D.(2009), *Review on thermal energy storage with phase change materials and applications*, Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 318–345.

Karami R., Kamkari B. (2020), *Experimental investigation of the effect of perforated fins on thermal performance enhancement of vertical shell and tube latent heat energy storage systems*. Energy Conversion and Management, 210, 112679. doi:10.1016/j.enconman.2020.11267

Tauseef-ur-Rehman H.M., Ali M.M., Janjua U., Sajjad W.M.(2019), *A critical review on heat transfer augmentation of phase change materials embedded with porous materials/ foams*. Int J Heat Mass Transf;135:649–73. https://doi.org/10.1016/J. IJHEATMASSTRANSFER.2019.02.001.

Al-Jethelah M., Ebadi S., Venkateshwar K., Tasnim S. H., Mahmud S., Dutta A. (2019). Charging nanoparticle enhanced bio-based PCM in open cell metallic foams: An experimental investigation. Applied Thermal Engineering, 148, 1029–1042. doi:10.1016/j.applthermaleng.2018.11.121

Kamkari B., Shokouhmand H. (2014). *Experimental investigation of phase change material melting in rectangular enclosures with horizontal partial fins*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 78, 839–851. doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.07.056.

Ji C., Qin Z., Low Z., Dubey S., Choo F. H., Duan F. (2018). *Non-uniform heat transfer suppression to enhance PCM melting by angled fins*. Applied Thermal Engineering, 129, 269–279. doi:10.1016/j.applthermaleng.2017.10.030.

Mousavi S., Siavashi M., Heyhat,M. M. (2019). *Numerical melting performance analysis of a cylindrical thermal energy storage unit using nano-enhanced PCM and multiple horizontal fins*. Numerical Heat Transfer, Part A: Applications, 75(8), 560–577. doi:10.1080/10407782.2019.1606634.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Uzabakiliho P. (1995). *Etude expérimentale de la fusion et la solidification de la paraffine N-Octodécane*, mémoire de maitrisés sciences appliquées, Université de SHERBOOKE.

Brent A.D, Voller V.R. , Reid K.J.(1988). *Enthalpy-porosity technique for modeling convection diffusion phase change: application to the melting of a pure metal*. Numer Heat Transfe13,297–318.

ANSYS FLUENT.(2013). *Theory Guide Release 15.0, ANSYS Inc.*

Joneidi, M. H., Rahimi, M., Pakrouh, R., Bahrampoury, R. (2019). Experimental analysis of Transient melting process in a horizontal cavity with different configurations of fins. Renewable Energy. doi:10.1016/j.renene.2019.07.114.

Karami R., Kamkari B. (2018). Investigation of the effect of inclination angle on the melting enhancement of phase change material in finned latent heat thermal storage units. Applied Thermal Engineering. doi:10.1016/j.applthermaleng.2018.09.105

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

STUDY OF THE TOPOLOGICAL PROPERTIES OF HEAVY FERMIONS BASED-COMPOUNDS

Mahdi ABANE
Author, PhD student, University of sciences and technology (USTO-MB)-
Department of engineering physics- physics of materials and fluids
laboratory (LPMF)
e-mail: mahdi.bvb38@gmail.com
mahdi.abane@univ-usto.dz

Mokhtar ELCHIKH
Co-Author, Professor, University of sciences and technology (USTO-MB)-
Department of engineering physics- physics of materials and fluids
laboratory (LPMF),
e-mail: m.elchikh@gmail.com

Abstract:
In this paper, we studied the topological properties of one of heavy fermions based-compounds: the half Heusler: LuPdBi. We perform first-principle calculations based on the full-potential linearized plane wave (FP-LAPW) method within the density functional theory (DFT) using the general gradient approximation for the exchange and correlation potential (GGA-PBE). We calculated the structural properties and find the cell parameter that is agree with other calculation, than we calculate the electronic properties by studying band structure and density of state (TDOS and PDOS) turned by the spin-orbit coupling, the non-trivial semi-metallic character is appear. We exacted the elastic constants that prove that this compound is stable. Finally, we studied the effect of hydrostatic pressure (by decreasing the cell parameter) on the band structure and the appearing of the band inversion.

Key words: Heavy fermions, DFT, Spin-Orbit Coupling.

Introduction:

Actually, the main topic is the investigation to find very effective materials in all technological fields. The objective of our work is to investigate the materials that have topological properties to benefit them in the superconducting applications. Among them the compounds based-fermions, which they appear in the structure of materials half-Heusler of general chemical formula XYZ.

In this work we worked on a heavy fermion's material: LuPdBi; to investigate the effect of hydrostatic pressure on its band structure turned by the spin-orbit coupling (Yongchun Gao et al., 2015), the work was about the non-magnetic phase where found for it the structural properties by an energy curve according to the volume.

Recently, we have done a study on the electronic properties in two parts: one before applying hydrostatic pressure and the 2 nd after applying it. The elastic constants also calculated and prove the stability of this material.

The calculations where in the frame of the first principle based on the density functional theory (DFT) (P. Hohenberg and W. Khon, 2011) implemented in the ELK code (K.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Dewhurst et al., 2016) and WIEN2k code (P. Blaha et al., 2009). The exchange and correlation potential is treated using the generalized gradient approximation (GGA) of Perdew- Burke- Eernzerhof 96 (J. P. Perdew et al., 2008). Our results are agreed with the literature and experimental results.

Material and methods:

The main objective of this work is to investigate the topological properties of half-Heusler compound of general formula LuPdBi based on first-principles calculations, using GGA-PBE exchange correlation implemented in ELK and WIEN2k packages, the space is divided into non-overlapping muffin-tin (MT) spheres separated by an interstitial region. The muffin-tin spheres radii were used for Lu, Pd and Bi to 2.5, 2.39 and 2.5 'in a.u) respectively. We use 1000 k-points and Kmax.Rmt = 8.

The crystal structure of half-Heusler LuPdBi described in (Fig. 1) where appear in 216 space group with positions : 4a(0, 0, 0); 4b(1/4, 1/4, 1/4) and 4c(1/2, 1/2, 1/2) for Lu, Pd and Bi respectively.

Results and discussions:

Structural properties:

We calculate the equilibrium lattice constant using the total energy minimization procedure. The total energy as a function of volume of this compound is shown in (Fig. 2)

The equilibrium lattice constants a_o, the bulk modulus and their first derivative value band B' respectively and the equilibrium energy E were obtained after the adjustment by the equation of Murnaghan (Birch. F, 1947) are given in (Tab. 1).

Compound	a (Aº)	B (GPa)	B'	E(eV)
LuPdBi	6.6705 6.67[a] 6.655 [b]	82.4059 84 .81 [b]	3.6479	-82419.683640

Table 1. Structural properties.

[a] (Bi M et al., 2016)

[b] (K. A. Gschneidner et al., 2016)

Electronic properties:

We calculate in this part the band structure shown in (Fig. 3) where the semimetal character is appear and the band inversion strength between the s-like Γ6 and the p-like Γ8, this material shown as non-trivial semimetal with band inversion strength ΔE= Γ6- Γ8 = 0.991 eV.

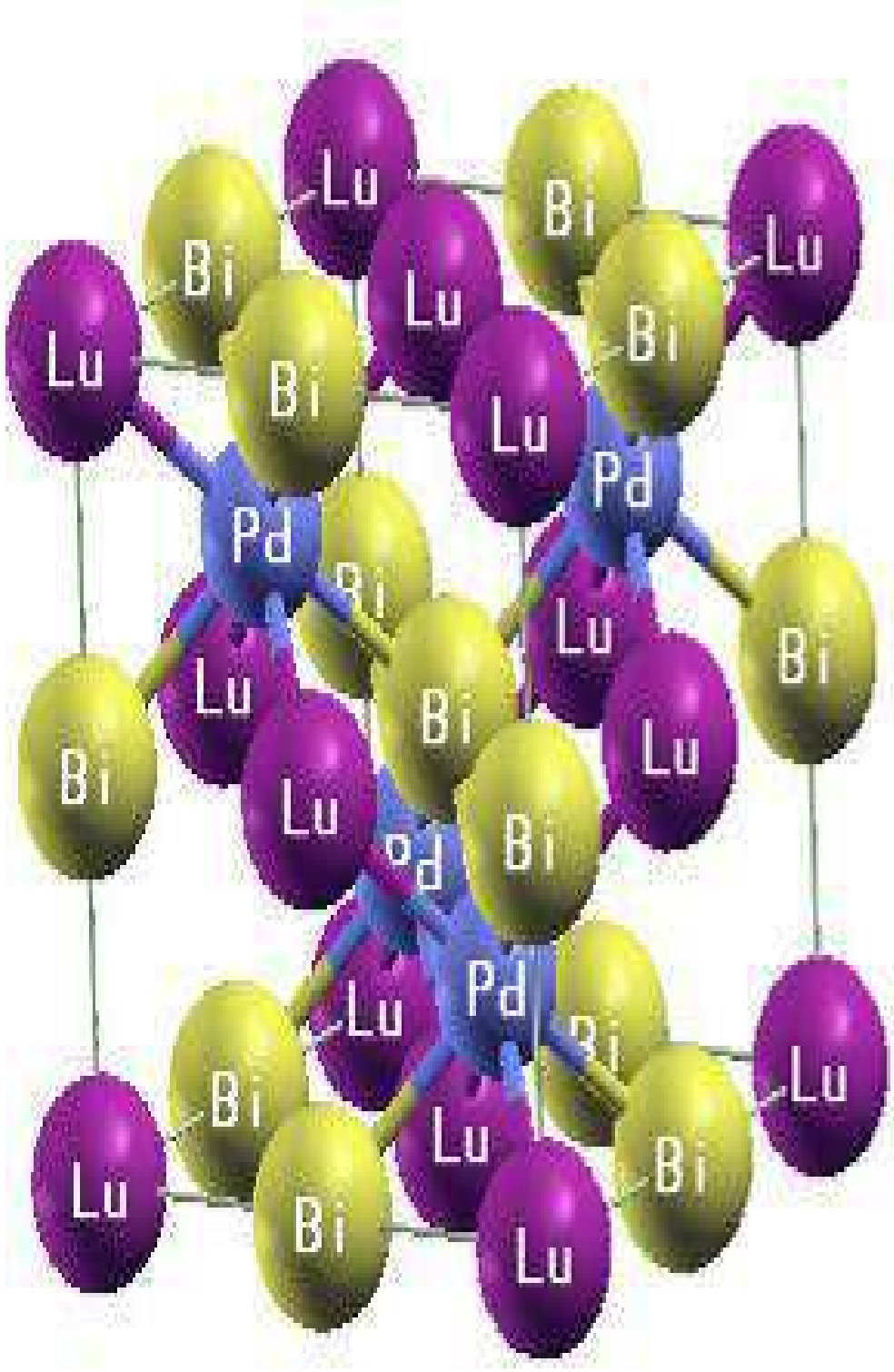
The TDOS shown in (Fig. 4) appear the contribution of the three atoms in it, where the Lu atom is contributed above the Fermi level and the Pd atom is contributed under the Fermi level. From the (Fig. 5) we show the PDOS of each atom where the 5d orbital of Lu contributed above the Fermi level and the 4d orbital of Pd atom contributed under Fermi level.

Elastic properties:

In this part, we discuss the elastic properties that are important to describe the response of this system to an applied macroscopic stress. For cubic structure, there are three

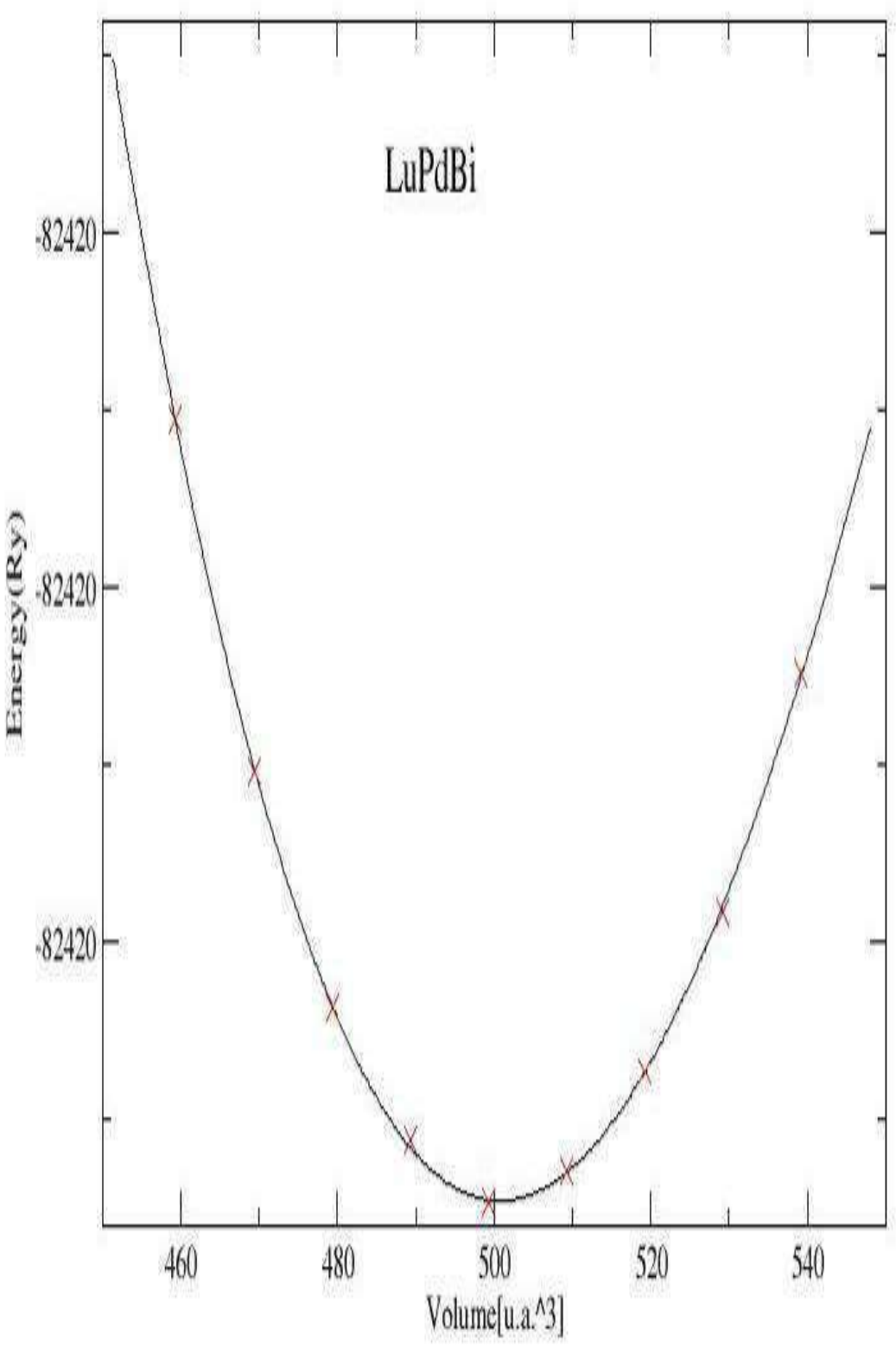
Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

independent elastic constants: $C_{11,}$ C_{12} and $C_{44,}$ these constants are calculated by CASTEP code and shown in (Tab. 2), the results obtained agreed with the crucial conditions of (Born and Huang, 1954) for cubic structure as follow:



Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Fig1. LuPdBi crystal cell



Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Fig2. The total energy as function of volume.

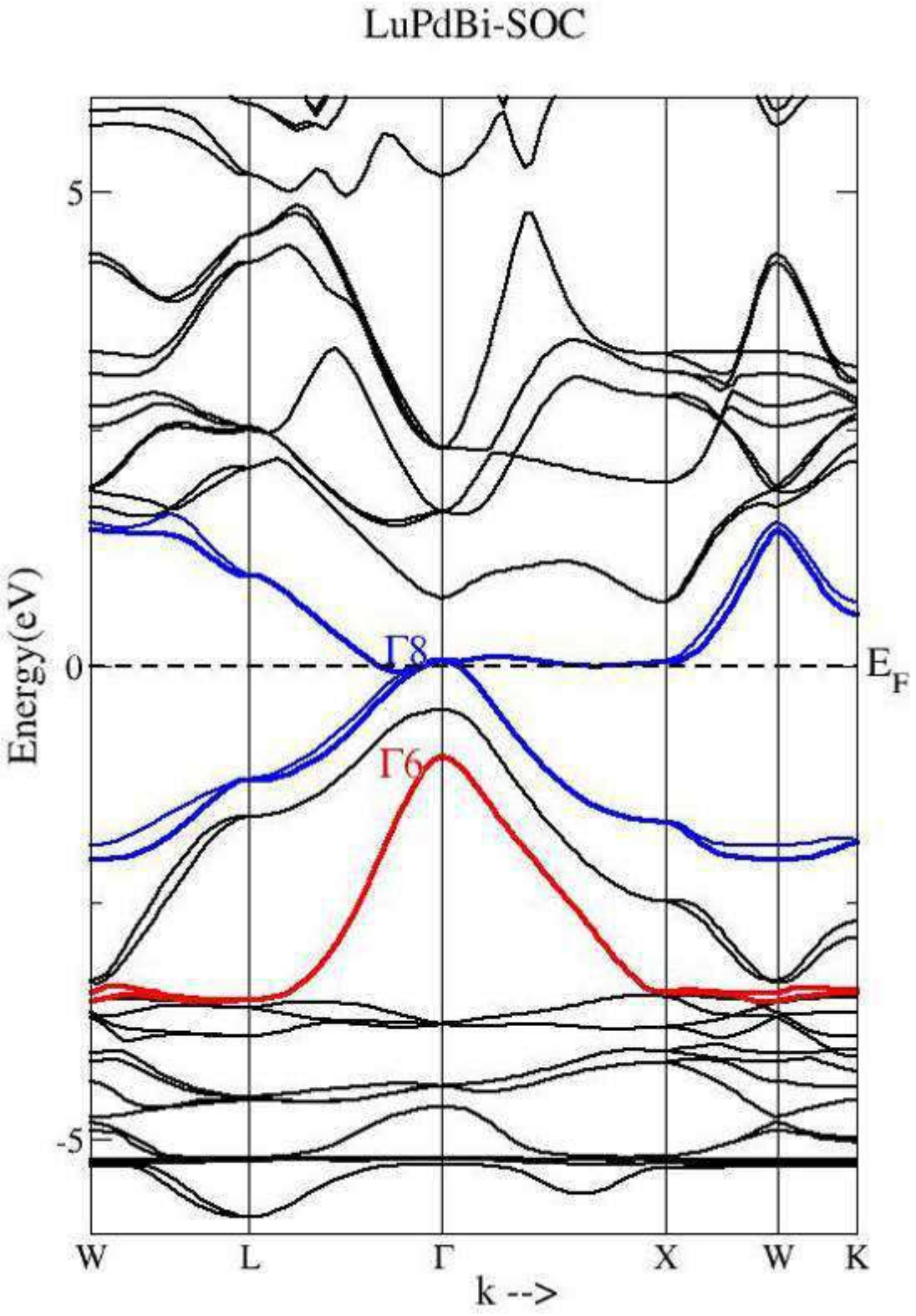
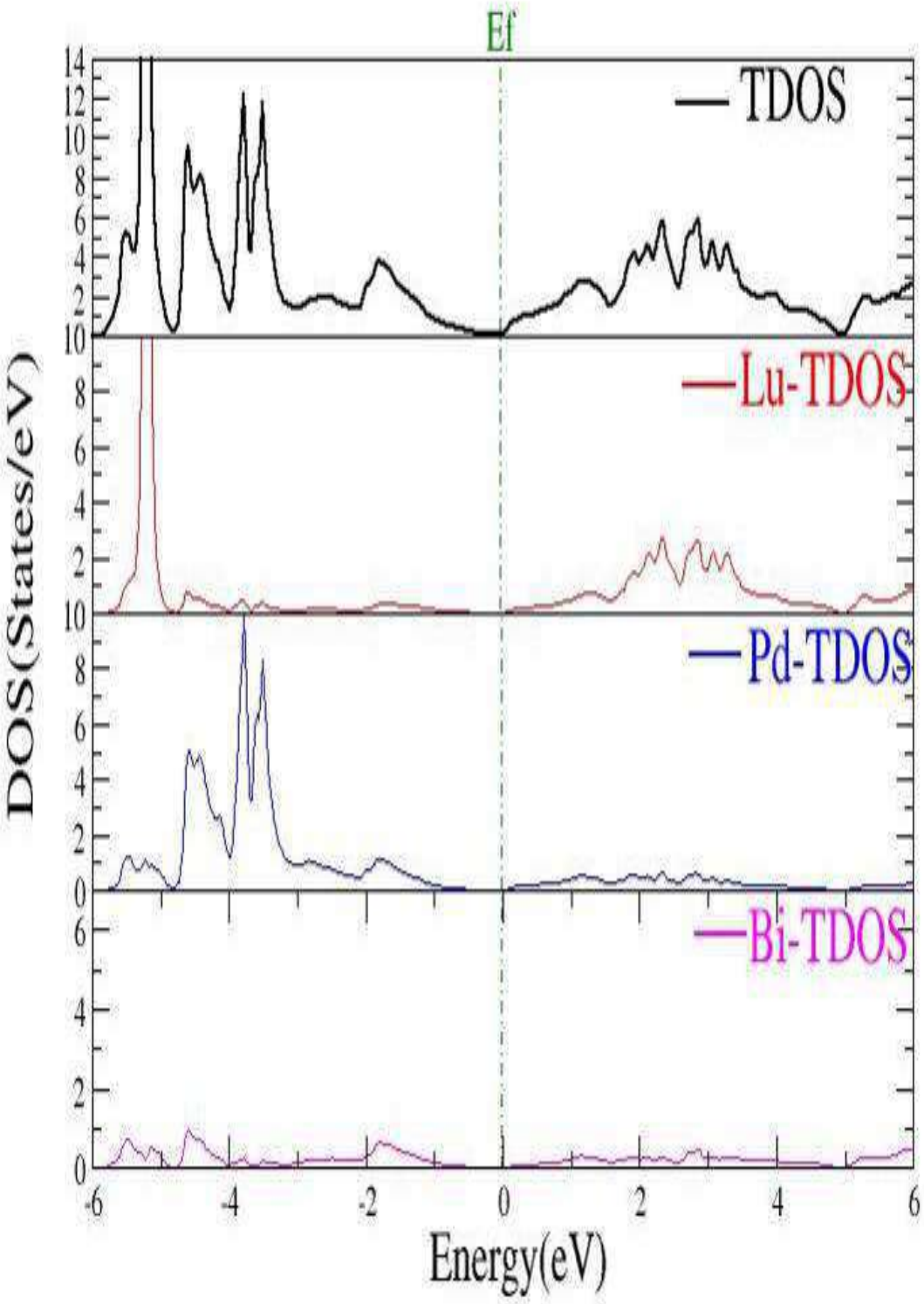


Fig3. Band structure of LuPdBi.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760



Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Fig4. TDOS of LuPdBi

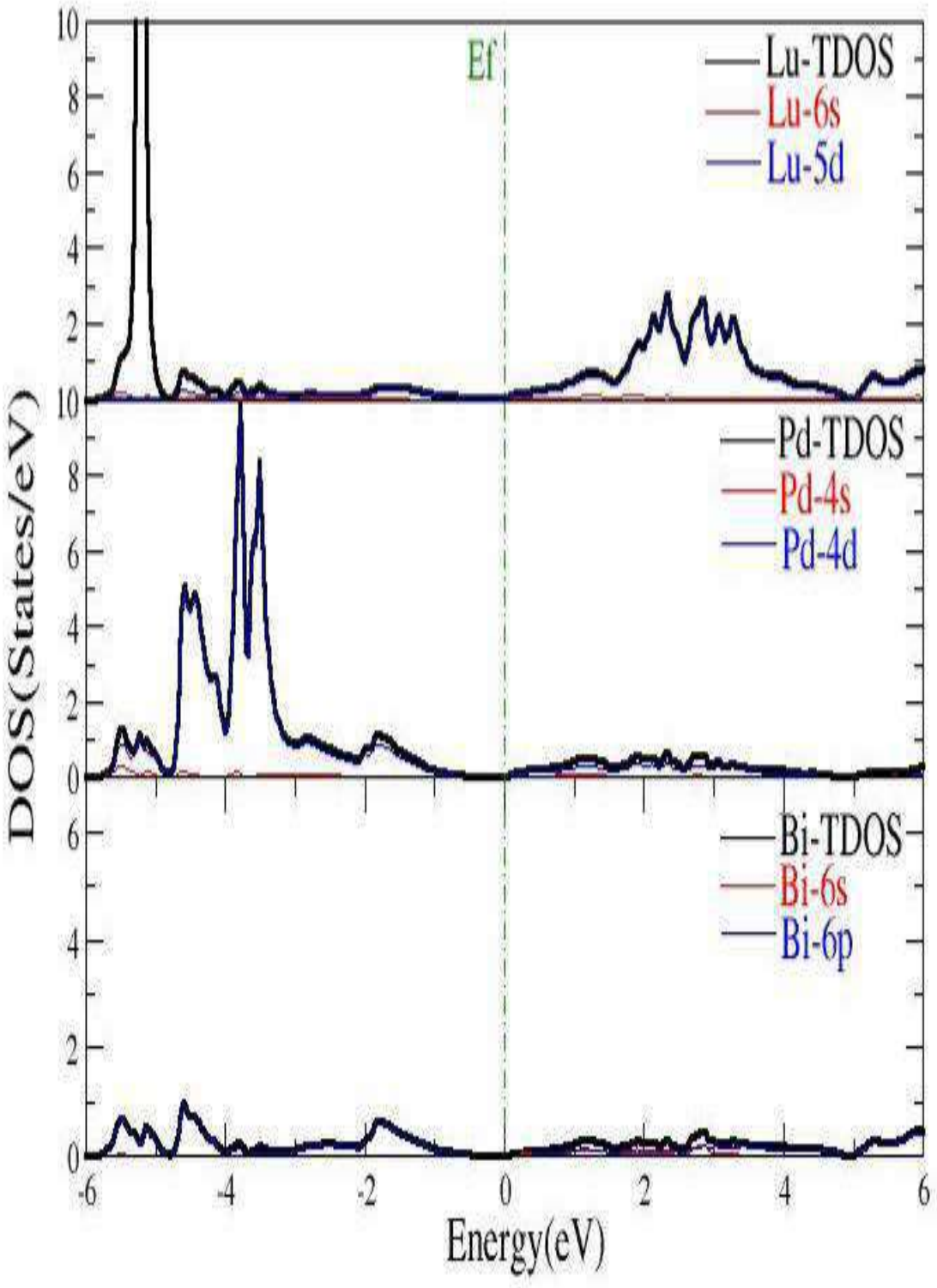


Fig5. PDOS of LuPdBi.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$C_{11} - C_{12} > 0$
$C_{11} + 2C_{12} > 0$
$C_{44} > 0$

This let us say that this material is mechanically stable, and this material is anisotropic with a degree of anisotropy of crystal equal to 0.16909, it has a brittle nature with Poisson's ratio equal to 0.38056.

Compound	C_{11} (Gpa)	C_{12} (Gpa)	C_{44} (Gpa)	Poisson's ratio
LuPdBi	107.43340	58.19485	16.95090	0.38056

Table 2. Elastic constants.

Effect of hydrostatic pressure:

We decrease the cell parameter by different percentage: 5%, 7.5% and 10% as shown in (Fig. 6, Fig.7 and Fig. 8 respectively), we observed the band inversion between the s-like and p-like , so we conclude that this material is a best candidate for superconducting applications.

Conclusion:

The results obtained on this compound give as an appreciation of the heavy fermions-based compounds according to their topological properties that give them the possibility to become an important candidate in the technological and superconducting applications (M. Ishikawa) fields. We conclude that this compound is mechanically stable so it is capable to make experimentally, and it behaves as a non-trivial semimetal in the normal condition, but it can change its band under an external hydrostatic pressure.

References:

Yongchun Gao; Xingang Guo and Jianwei Lu, "Effect of the spin-orbit coupling on the topological phase of half Heusler compounds", International Journal of science, vol.2 No.8, (2015).

P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 134, 3583, (2011).

K. Dewhurst, S. Sharma, L. Nordstrom, F. Cricchio, F. Bultmark, H. Gross, C. Ambrosch-Draxl, C. Persson, C. Brouder, R. Armiento et al., ELK, http://elk.sourceforge. Net (2016).

P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvanicka, J. Luitz. WIEN2k,An Augmented Plane Wave+Local Orbital Program for calculating Crystal Properties. Vienna University of Technology/Austria, (2009).

J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrow, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100, 136406 (2008).

Birch F , Phys. Rev. 71, p809 (1947)).

Bi M. Narimani and Z. Nourbakhsh, Topological band order, structural, electronic and optical properties of XPdBi(X=Lu,Sc) compounds, Modern Physics LettersB ,05/27/16.

K. A. Gschneidner, J.C. G. B•unzli and V. K. Pecharsky, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths,Vol.36(Elsevier,Amsterdam,2006).

M. Born, K. Huang, Dynamic theory of crystal lattice, clarendon (1954).

M. Ishikawa, J. L. Jorda, and A. Junod, in superconductivity in d- and f- Band Metals.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

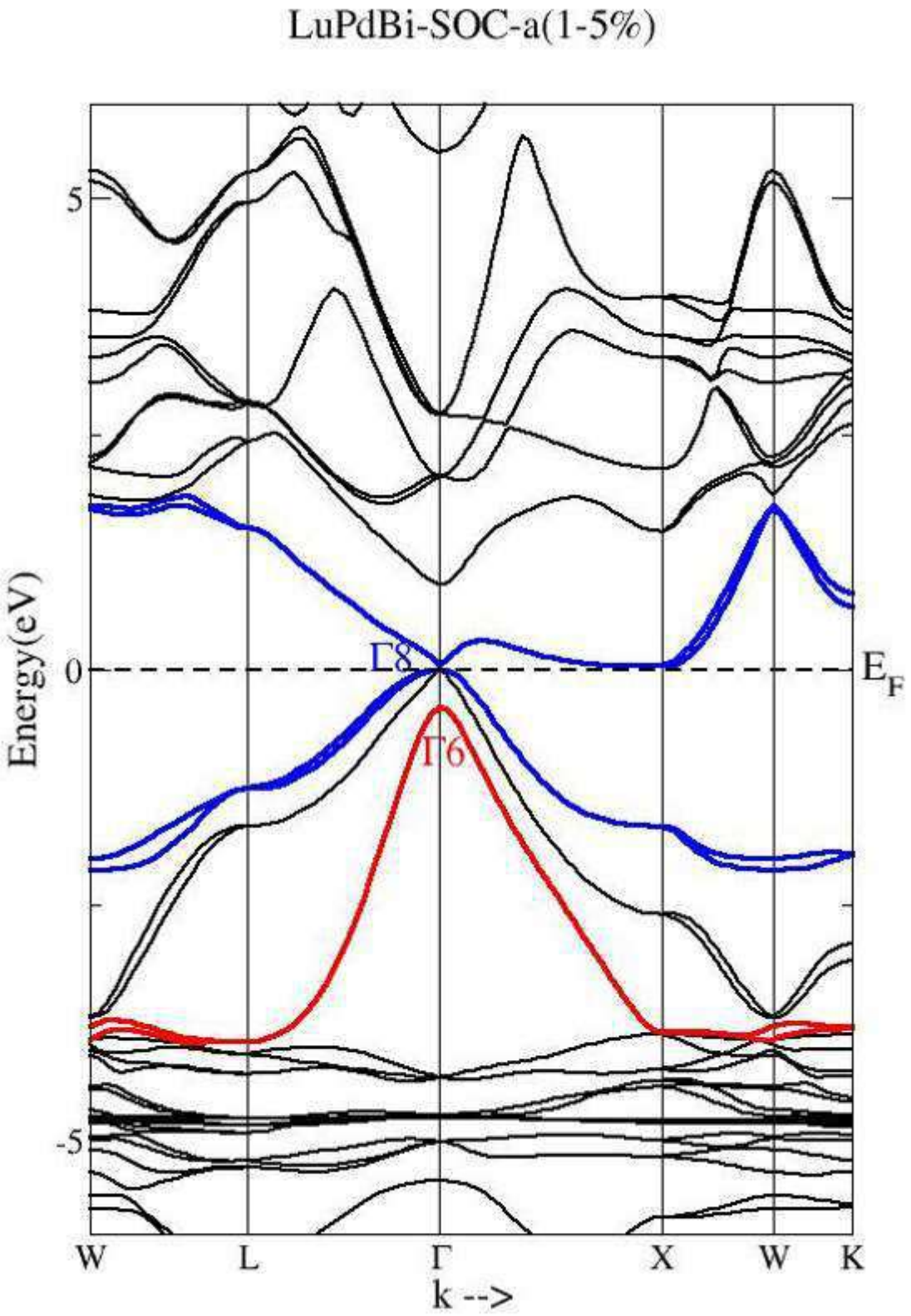


Fig6. band structure of a(1-5%)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

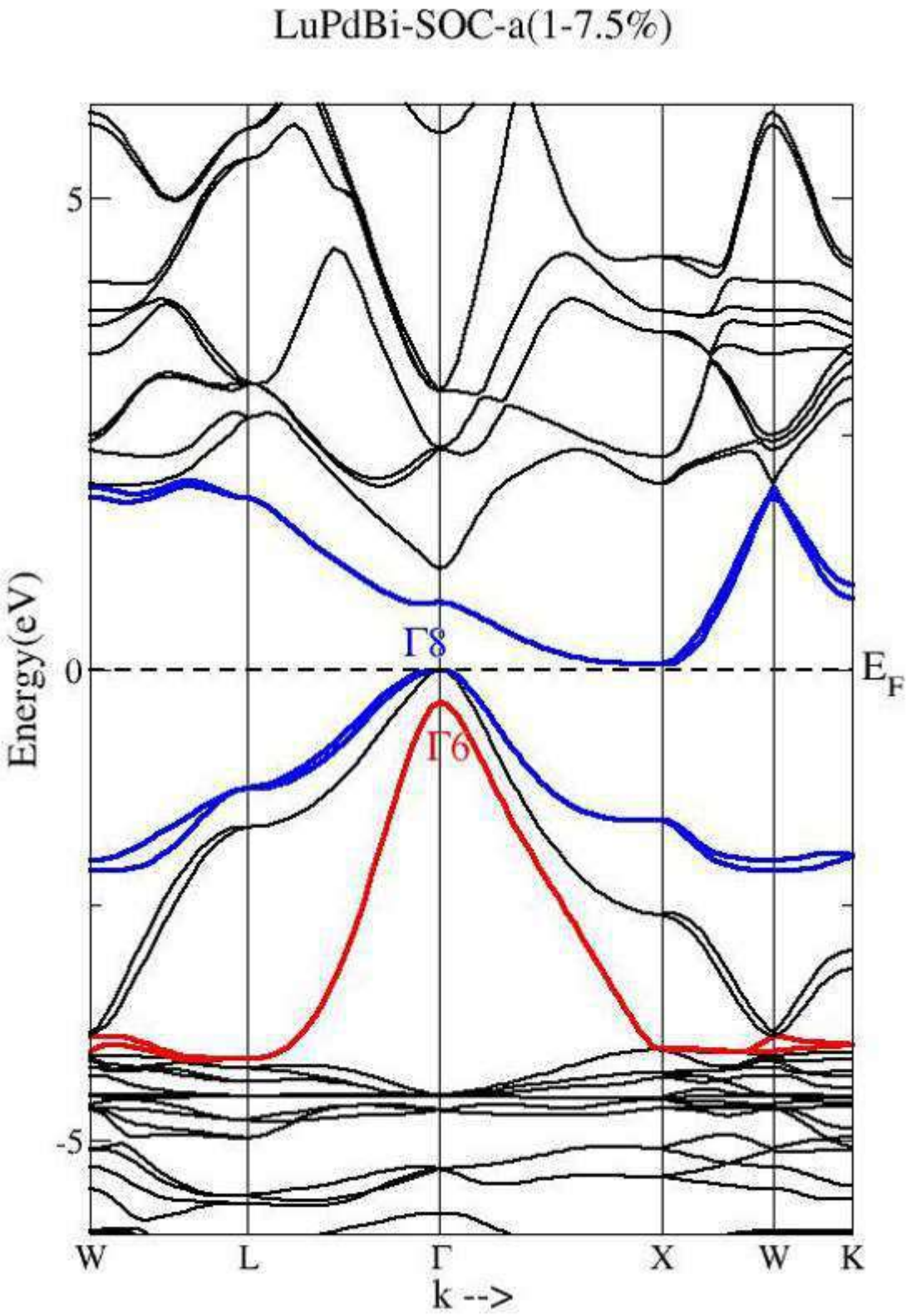


Fig7. band structure of a(1-7.5%)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

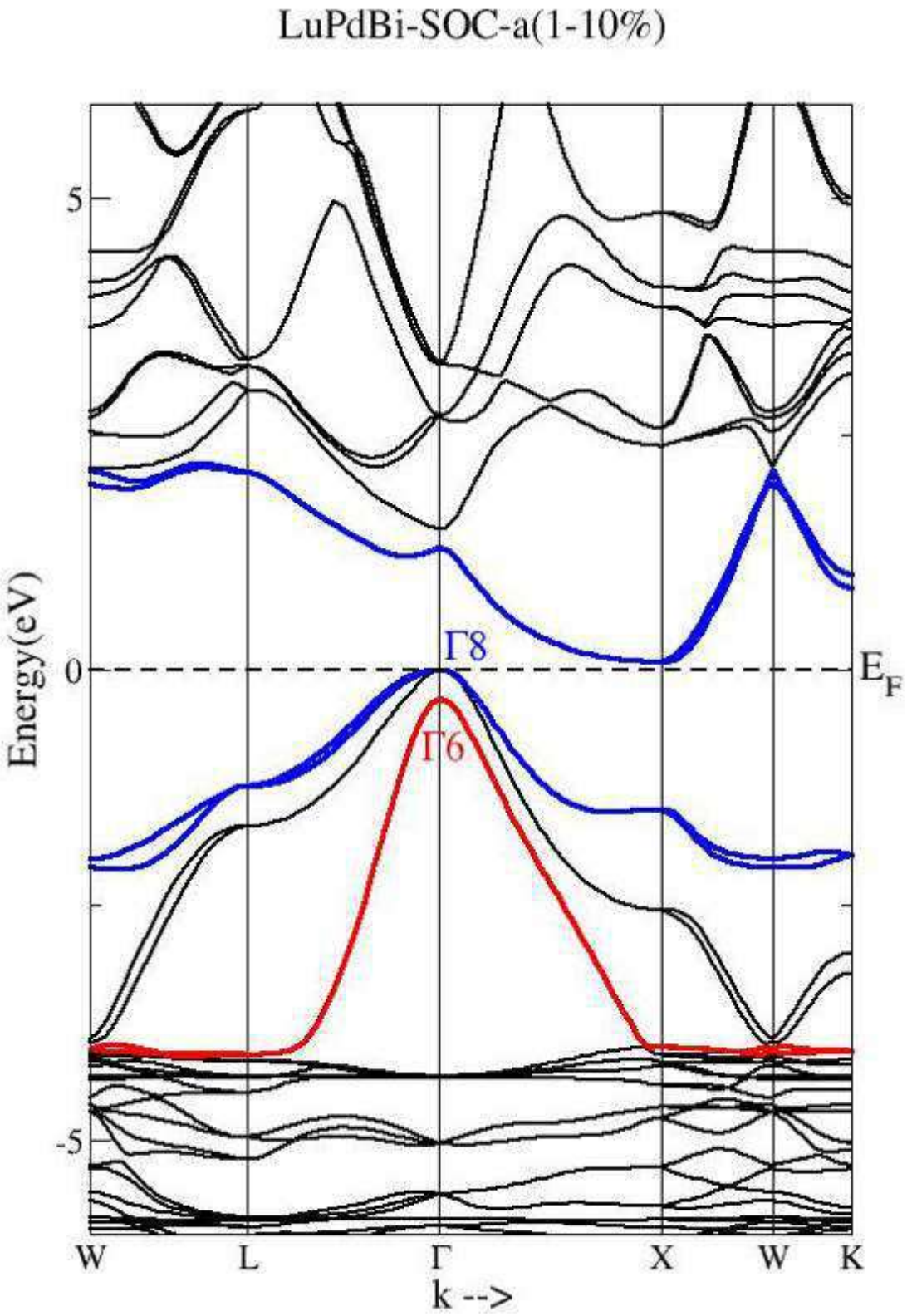


Fig8. band structure of a(1-10%).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Etude computationnelle de la molécule tétrathiafulvalène-1,3-benzothiazole pour mettre en évidence ses propriétés structurelles, électroniques, ONL et vibrationnelles

Assia MIDOUNE
Doctorante, Laboratoire de Chimie des Matériaux et des Vivants : Activité & Réactivité (LCMVAR), Département chimie, Faculté des Sciences de la Matière, Université de Batna -1, Algeria, assia.midoune@univ-batna.dz

Abdelatif MESSAOUDI
Professeur, Laboratoire de Chimie des Matériaux et des Vivants : Activité & Réactivité (LCMVAR), Département chimie, Faculté des Sciences de la Matière, Université de Batna -1, Algeria, amessaoudi@univ-batna.dz

Résumé:
Nous rapportons dans ce context une étude théorique de la structure moléculaire et des analyses spectrales vibrationnelles du tétrathiafulvalène-1,3-benzothiazole (TTF-CH=CH-BTA) en utilisant la méthode DFT avec la fonction hybride B3LYP et la fonction de base 6-31G**. La structure optimisée est cohérente avec le résultat expérimental. Les spectres vibrationnels du TTF-CH=CH-BTA sont calculés par la même méthode (DFT/B3LYP/6-31G**), et les fréquences et affectations vibrationnelles théoriquement calculées sont bien en accord avec les valeurs expérimentales FT-IR et FT-Raman. La charge atomique partielle, la carte de potentiel électrostatique moléculaire (PEM) et les descripteurs de réactivité globale et locale mettent en évidence les sites réactifs de la molécule avec une prédiction possible de sa réactivité. Une analyse des orbitales moléculaires frontière fournit une estimation des propriétés de transfert de charge des molécules. En outre, une image détaillée des interactions intra- et intermoléculaires montre des interactions hyperconjugatives basées sur la délocalisation de charge qui émerge de l'analyse orbitale des liaisons naturelles (NBO). Les propriétés optiques non linéaires (ONL) peuvent également être estimées par la détermination des premières hyperpolarisabilités de TTF-CH=CH-BTA. L'énergie d'excitation, la longueur d'onde et la force de l'oscillateur, de cette molécule ont été étudiées en utilisant la méthode DFT dépendant du temps.

Mots clé: tétrathiafulvalène, optiques non linéaires, modelisation moléculaire.

Introduction:

Le tétrathiafulvalène ou bien le TTF est un composé chimique constituée de deux hétérocycles 1,3- ditihiols, , sont connus des données expérimentales (F.wudl et al 1970). et théoriques (A. Midoune et al 2019) pour avoir d'excellentes propriétés de donneur. L'intérêt de ce motif est sa capacité à céder un ou deux électrons de manière réversible. Ces capacités permettent des applications utiles dans la chimie des matériaux (M. R. Bryce 2000), des conducteurs (E. Laukhina et al 2003), et des supraconducteurs (L. Martin 2018), des adduits au C_{60} (A. Smeh 2014), des polymères conducteurs (J. Roncali 1997), des matériaux pour l'optique non linéaire (ONL) (A. Ayadi et al 2017), éponges cationiques (T. K. Hansen et al 1992), aimants organiques ferromagnétiques (E. Coronado et al 2003), cristaux liquides (H. Bengs et al 1990), dendrimères (M. R. Bryce et al 1998), rotaxanes moléculaires et caténanes (M. Asakawa et al 1998). Récemment, les systèmes moléculaires à base de TTF avec des groupes donneurs d'électrons (D) et accepteurs (A) ont suscité un intérêt considérable en tant que dyades (D-A). Ceux-ci sont utilisés comme commutateurs de fluorescence tels que le

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

TTF-PPD (2,5-diphényl-1,3,4- oxadiazole), qui présente une forte fluorescence et peut être utilisé comme antenne pour la photoexcitation (S. Leroy-Lhez et 2006), les capteurs chimiques, la rectification moléculaire, et applications photovoltaïques et ONL (J. L. Segura et al 2001).

Problématique:

Le but de la démarche présentée une description complète de la géométrie moléculaire et des vibrations moléculaires de la molécule TTF-CH=CH-BTA. Cette dernière est un prototype de système dyades donneur-accepteur (D-A), le TTF a été choisi comme donneur en raison des propriétés précitées de ses dérivés et du cycle 1,3-benzothiazole, qui est une partie essentielle des matériaux organiques photofonctionnels.

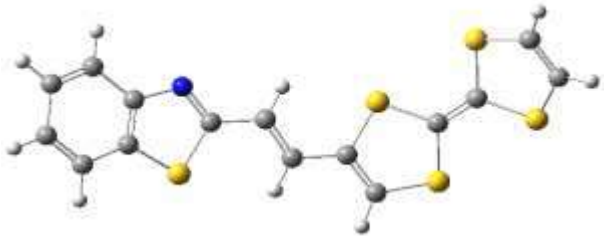


Schéma : Structure du TTF-CH=CH-BTA.

Matériels et méthodes:

L'optimisation de la structure moléculaire du composé est calculée à partir de la méthode de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) a été utilisée avec la fonctionnelle B3LYP (la fonction d'échange non local à trois paramètres de Becke avec la fonction de corrélation Lee– Yang– Parr) (C. Lee et al 1988) et l' ensemble de base de Pople 6-31G**(W. J. Hehre et al 1969) .

Des calculs de fréquences ont été réalisés après l'optimisation pour s'assurer que la structure optimale obtenue est de minima dans les surfaces de potentiel.; ceux-ci concordaient de manière satisfaisante avec les données structurelles expérimentales. En conséquence, les énergies et autres propriétés physico-chimiques pourraient être comparées en toute sécurité. Les spectres d'absorption UV-Vis simulés de la molécule TTF-CH=CH- BTA ont été obtenus par la méthode TD-DFT/B3LYP. Les énergies HOMO et LUMO correspondantes ont ensuite été utilisées pour estimer certains paramètres de réactivité chimique globale, tels que le potentiel chimique (μ), l'électronégativité (χ), l'indice d'électrophilicité (ω) et la dureté chimique (η) et la douceur (S) (P. W. Ayers et al 2005). De plus, les charges atomique APT, la carte du potentiel électrostatique moléculaire (PEM) et le moment dipolaire de la molécule étudié ont été calculés de manière similaire. Les analyses d'orbitale des liaisons naturelles (NBO) et l'optiques non liniaires (ONL) de structures spécifiques ont également été réalisées pour les espèces optimisées.

Résultats et discussion:
Géométrie moléculaire

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Les paramètres structuraux optimisés de la molécule TTF-CH=CH-BTA dans le schéma 1 sont présentés dans le tableau 1. La structure moléculaire optimisée représentée par le logiciel Chemcraft est illustrée à la figure 1. Les valeurs calculées optimisées ont été comparées à celles d'une structure cristalline (S. Yokota et al 2013).

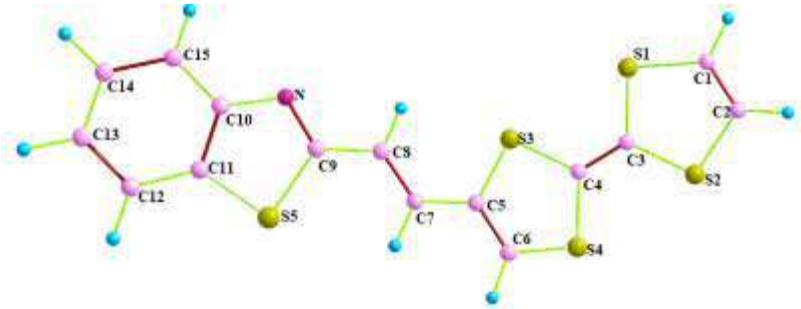


Fig1. Structure moléculaire optimisée de TTF-CH=CH-BTA.

A partir des résultats présentés dans le tableau 1, on observe un bon accord entre les paramètres structurels calculés et les données expérimentales. Des différences mineures étaient probablement dues à des valeurs optimisées obtenues dans une phase gazeuse isolée et à des valeurs expérimentales dans des cristaux. En bref, les distances moyennes des liaisons C=C, C–C et C–S calculées par la méthode DFT étaient respectivement de 1,370, 1,419 et 1,744 Å, ce qui était légèrement supérieur aux valeurs expérimentales moyennes (1,347 , 1,384 et 1,733 Å, respectivement). Dans l'unité BTA, les distances de liaison C9–N et C10=N de 1,380 et 1,303 Å, respectivement, sont proches des valeurs expérimentales (1,395 et 1,313 Å, respectivement). De plus, il y a une certaine déviation de l'atome S par rapport au plan de la bicyclette dans l'unité TTF, comme le confirment les angles dièdres du côté TTF (C1–S1–C3–S2= −9,3, C2–S2– C3–S1= 9,3 , C5–S3–C4–S4=13.5 et C6–S4–C4–S3 = −13.0), ce qui ne permet pas à la molécule d'être rigoureusement planaire.

Longueurs de liaisons (Å)	Calcul	Angle (°)	Calcul	Angle dièdre (°)	Calcul
S1-C1	1.763	C6-C5- C7	123.9	C7-C5-C6-S4	179.0
S1-C3	1.786	S3-C5- C7	120.5	S3-C5-C7-C8	-5.3
S2-C2	1.763	C5-C7- C8	125.9	C5-C7-C8-C9	179.3
S2-C3	1.786	C7-C8- C9	125.7	C7-C8-C9-S5	-0.9
S3-C4	1.782	C8-C9- S5	122.5	C7-C8-C9-N	179.1
S3-C5	1.787	C8-C9- N	122.6	C8-C9-S5-C11	179.9
S4-C4	1.785	S5-C9- N	114.9	N-C9-S5-C11	-0.1
S4-C6	1.746	C11-C10- N	115.6	C8-C9-N-C14	-179.9
C1=C2	1.337	C10-C11- S5	109.3	S5-C9-N-C14	0.1
C3=C4	1.350	C9-S5-C11	88.5	C15-C10-C11-C12	0.0
C5=C6	1.354	C9-N-C10	111.7	C15-C10-C11-S5	179.9
C5-C7	1.443	C1-S1- C3	94.7	C1-S1-C3-S2	-9.3
C7=C8	1.353	C2-S2- C3	94.7	C2-S2-C3-S1	9.3
C8-C9	1.446	C4-S3- C5	95.0	C5-S3-C4-S4	13.5
C9-S5	1.794	C4-S4- C6	94.6	C4-S3-C5-C7	173.1

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

C9=N	1.303			C6-S4-C4-S3	-13.0
C10-N	1.380				
C11-S5	1.752				

Tableau 1. Paramètres géométriques calculéés du TTF-CH=CH-BTA (DFT/B3LYP/6-31G**).

Analyse vibrationnelle

Les spectres vibrationnels théoriques de TTF-CH=CH-BTA sont calculés en utilisant la méthode B3LYP avec l'ensemble de base 6-31G**. Aucun des spectres vibrationnels prévus n'a une fréquence imaginaire, ce qui implique que la géométrie optimisée est située au point local le plus bas sur la surface d'énergie potentielle. La molécule étudié se compose de 30 atomes, ce qui implique 84 modes de vibrations, qui sont actifs à la fois dans l'absorption infrarouge (IR) et la diffusion Raman. Les résultats des activités IR (nombres d'ondes vibrationnelles et intensités IR) et Raman pour la structure optimisée sont répertoriés dans le tableau 2. Les spectres IR et Raman calculés sont affichés dans les fig 2 et 3. Les affectations vibrationnelles ont été réalisées sur la base du calcul de la distribution d'énergie potentielle à l'aide du programme «Analyse de la distribution d'énergie vibratoire» (VEDA).

Mode	**IR**	**Int**	**Raman**	**Attribution des modes normaux avec PED (≥10%)**
84	3250.47	0.22	452.21	νCH (99)
83	3230.84	3.60	129.81	νCH (100)
82	3229.62	7.21	176.94	νCH (99)
81	3217.68	18.45	283.99	νCH (82)
80	3209.37	23.69	283.45	νC15H (12) + νC12H (81)
79	3198.87	8.50	225.58	νCH (91)
78	3190.99	21.98	40.22	νCH (98)
77	3187.00	1.78	51.46	νCH (83)
76	3161.26	7.82	51.21	νCH (98)
75	1677.49	150.10	13930.13	νCC (60) + δHCC (10)+ δHCC (12)
74	1645.66	14.39	3306.83	νC15C14 (23) + νC11C12 (27)
73	1636.75	6.41	1030.44	νCC (69)
72	1611.81	60.09	68.55	νCC (64)
71	1609.06	3.01	17.36	νCC (52)
70	1592.70	48.47	1666.00	νCC (68)
69	1534.49	129.73	12994.84	νNC (60)
68	1497.79	6.62	804.22	νCC (15) + νCC (24) + δHCC (45)
67	1473.50	18.47	2427.20	δHCC (45) + δCCC (15)
66	1362.74	25.84	26.00	νCC (64)
65	1336.87	2.24	127.40	δHCC (58)
64	1319.36	14.46	3052.24	νNC (17) + δHCC (22)
63	1298.26	3.57	13.31	δHCC (63)
62	1290.09	0.04	7.93	δHCS (83)
61	1275.99	5.03	1488.22	νCC (13) + νNC (20) + δHCC (18)
60	1256.08	12.53	1589.19	νCC (20) + δHCC (10) + δHCC (10) + δCCC (18)
59	1228.85	89.83	619.36	νNC (11) + νCC (50)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

58	1190.28	6.24	1094.38	νCC (13) + δHCS (48)
57	1187.32	15.51	733.15	νCC (11) + νCC (11) + δHCC (57)
56	1149.35	3.33	521.94	νCC (35) + δHCC (16) + δHCC (24)
55	1125.79	0.58	16.54	δHCS (91)
54	1076.91	2.78	506.28	νSC (24) + δCCC (12) + δCCC (35)
53	1043.91	5.53	113.98	νCC (64) + δHCC (22)
52	987.60	0.00	0.68	δHCS (66) + τCCCC (22)
51	984.14	0.20	62.28	νSC (18) + νSC (14) + δCCS (42)
50	968.61	33.53	4.47	τHCCC (87)
49	947.92	2.40	0.27	τHCCC (87)
48	888.91	13.39	60.34	νNC (12) + δCCC (48) + δCCC (13)
47	870.48	0.75	3.92	τHCCC (85)
46	867.94	0.11	0.71	τHCSC (95)
45	863.44	0.33	37.23	τHCCC (64)
44	844.33	25.76	103.25	νSC (60)
43	838.91	24.53	434.23	νSC (52) + δSCC (15)
42	805.56	29.01	9.58	νSC (41) + δHCS (15) + δCCS (31)
41	777.10	46.02	0.49	νSC (50) + δCSC (25)
40	774.76	40.66	1.09	τHCCC (66)
39	760.43	22.59	5.98	τHCSC (79)
38	739.21	5.90	100.68	δCCC (50) + δCCS (15)
37	739.07	10.45	6.36	τHCCC (17) + τHCCC (16) + τCNCC (12) + τCCCC (37)
36	736.05	4.99	6.78	νSC (90)
35	714.82	3.59	18.62	νSC (30) + δCCS (32) + δCCC (11)
34	671.79	41.34	14.51	δCCS (15) + δCCN (34)
33	649.30	56.55	10.26	τHCSC (95)
32	629.85	2.67	35.22	δCCS (25) + δCCC (17) + δCSC (13)
31	627.82	9.60	29.83	δCCS (12) + δCCN (18)
30	622.62	1.72	9.74	τCNCC (28) + τCCCC (12)
29	620.70	0.97	11.18	νSC (33) + δCCS (12)
28	557.56	0.72	0.58	τCCCC (39) + τCCCC (14) + τCCCC (16)
27	519.09	9.56	10.94	δCCC (26) + γ SCSC (17)
26	514.67	9.12	17.87	δCCC (13) + γ SCSC (53)
25	506.94	5.70	37.85	νSC (14) + δCCS (53)
24	488.41	1.52	4.01	τCSCC (40) + τCCCC (11)
23	478.64	2.64	175.49	νSC (32) + δCCS (11) + δSCC (19)
22	444.30	3.19	7.60	δCCS (15) + δCCC (31)
21	441.29	3.40	0.53	τCCCC (69)
20	432.53	17.84	6.28	νSC (10) + δCCS (11) + δSCC (16)
19	420.07	0.03	2.95	τSCCS (88)
18	360.02	2.52	3.18	δCCS (11) + δCCC (24) + δCCN (12)
17	346.79	0.34	7.33	γSCCC (72)
16	308.22	0.88	67.12	δCCS (44)
15	286.40	0.26	1.53	τHCCC (14) + τCCCS(52)
14	278.28	0.74	20.81	νSC (12) + δCSC (23) + τCCSC (21)
13	251.68	0.63	3.19	τCCSC (51)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

12	211.09	1.86	1.84	νCC (10) + δCSC (14)
11	200.97	1.03	5.36	τCCCC (19) + τCCCC (10) + τCSCC (21) + τCCCC (11)
10	183.29	0.06	2.52	τCCCC (22) + τCCCC (15) + τCCCS (13) + τCCCC (18)
9	128.29	0.52	1.73	νCC (11) + δCCC (57)
8	105.07	0.95	2.46	τCCCS (41) + τCCCC (22)
7	90.94	0.58	1.64	δCCS (46) + τCSCC (26)
6	80.08	1.36	0.51	δCCS (24) + τCSCC (54)
5	68.46	2.84	0.36	τCCSC (75)
4	45.27	0.19	5.92	τCCCS (10) + τCCSC (50)
3	32.34	0.34	2.56	δCCC (71)
2	21.75	0.07	1.46	δCCC (81)
1	18.19	0.95	3.85	τCCSC (66)

Tableau 2. Attribution des transitions vibrationnelles fondamentales de la molecule TTF-CH=CH-BTA à l'état gazeux. calculées par DFT/B3LYP/6-31G**.

Vibrations TTF:

Les composés non aromatiques en général présentent des vibrations d'élongation C-H dans la région inférieure à 3000 cm^{-1} alors que les valeurs supérieures à 3000 cm^{-1} sont typiques des composés aromatiques (J. Coates 2000). Dans cette étude, les modes calculés à 3250, 3231 et 3230 cm^{-1} sont identifiés comme des modes d'élongation C-H symétriques et asymétriques, tandis que les nombres d'ondes observés se situent à 3099 cm^{-1}. Les modes d'élongation C=C se trouvent dans la région de nombres d'onde 1565–1495 cm^{-1} . Les modes d'élongation C-S sont observés dans la régionde nombres d'onde 935–734 cm^{-1}et sont en bon accord avec l'aspect général des modes d'élongation ν(C-S).

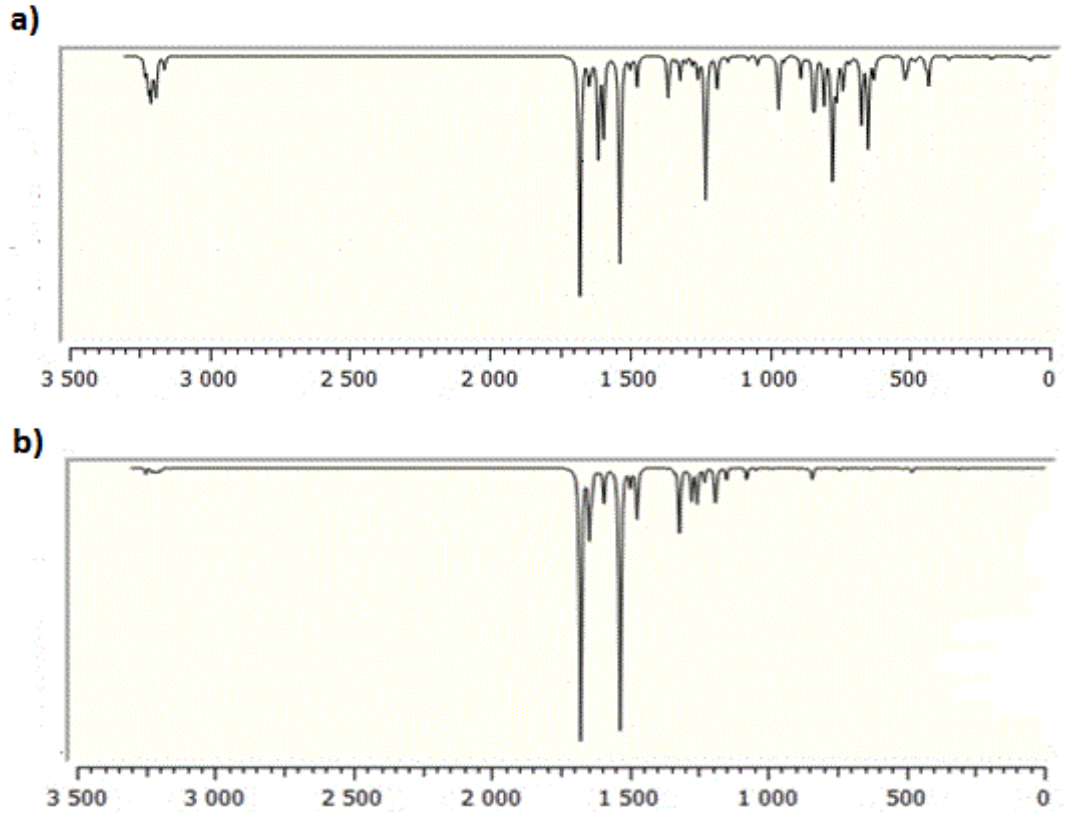


Fig 2. Spectres calculés de TTF-CH=CH-BTA a) FT-IR b) FT-Raman.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Vibrations BTA:

En raison de la présence de l'unité BTA, le spectre du composé implique les bandes correspondant à les vibrations de déformation C-H, C-C, C-C-C et H-C-C. Les quatre liaisons C-H dans BTA correspondent aux vibrations à 3209, 3187, 3199 et 3218 cm^{-1}. Les vibrations de déformation C-H dans le plan sont liées aux vibrations d'élongation C-C et aux vibrations des composés aromatiques se produisant dans la région de 500 à 100 cm^{-1} (D. N. Sathyanarayana 2004). Des vibrations de déformation C-H dans le plan ont été obtenues à 1256, 1187, 1678, 1337, 1319, 1276, 1256, 1149, 1474, 1044, 1678, 1298, 1498 et 1190 cm^{-1}. Les vibrations d'élongation C-C des structures aromatiques se produisent fortement entre 1650 et 430 cm^{-1}. Dans cette étude, les vibrations d'élongation C-C ont été calculées à 1646, 1498, 1149, 1276, 1363 et 1046 cm^{-1}.

Vibrations C=C :

Une vibration d'élongation conjuguée C=C a été rapportée à 1600 cm^{-1}. Les vibrations d'élongation C-C de notre composé sont calculées à 1678 cm^{-1}.

Analyse des charges atomiques (APT)

Le tenseur polaire atomique (APT) est interprété comme la somme des tenseurs de charge et de flux de charge qui permettent de construire un modèle de flux charge–charge (M. M. Ferreira 1992). Les valeurs de charges atomiques optimisées du TTF-CH=CH-BTA par la méthode DFT/B3LYP/6-31G** sont reportées dans le tableau 3.

Atomes	Charges	Atomes	Charges
S1	-0.13	C8	-0.24
S2	-0.17	C9	0.69
S3	-0.19	C10	0.09
S4	-0.39	C11	-0.03
C1	0.01	C12	0.03
C2	0.00	C13	-0.08
C3	0.23	C14	-0.09
C4	0.05	C15	0.08
C5	-0.15	S5	-0.20
C6	0.31	N	-0.52
C7	0.32		

Tableau 3. Résultats de calcul des charges APT de TTF-CH=CH-BTA.

L'analyse de la charge atomique de TTF-CH=CH-BTA montre que l'atome d'azote dans l'unité benzothiazole possède la charge la plus négative d'une valeur à -0,52. Les atomes de soufre sont également négatifs avec des valeurs comprises entre -0,13 à -0.39. Cela confirme que l'azote est plus électronégatif que le soufre, qui suggère que l'atome d'azote est de site réactif pour l'attaque métallique, entrainant de ce fait une coordination cette molécule avec les ions métalliques par l'azote. L'atome de C9 dans l'unité benzothiazole est le plus positif (0,69) ainsi que la plupart des autres à l'exception de C5, C8, C14 et C13, qui ont des valeurs négatives de -0,15, -0,24, -0,09 et -0,08, respectivement.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Potentiel électrostatique moléculaire (PEM):

Pour visualiser la distribution de charge dans la molécule TTF-CH=CH-BTA nous avons choisi le potentiel électrostatique sous la forme d'un tracé de contour à deux dimensions (2D) et le potentiel électrostatique moléculaire à trois dimensions, qui permet de déterminer les sites les plus réactifs aux attaques métalliques, à savoir les attaques électrophiles et nucléophiles. Le contour 2D et le potentiel électrostatique moléculaire ont été optimisés en phase gazeuse par la méthode DFT/B3LYP/6-31G**. Les graphiques obtenus sont illustrés dans la fig 3. Les zones les plus négatives sont représente en rouge, alors que les zones les plus positives sont représente en bleu. Les zones intermédiaires sont représente en vert et en jaune.

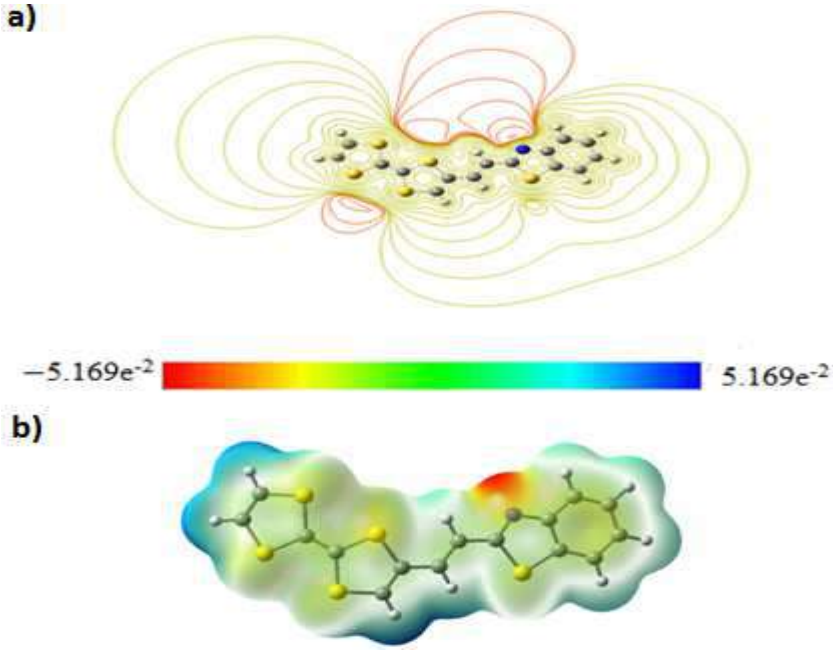


Fig 3. Potentiel électrostatique moléculaire du TTF-CH=CH-BTA : a) Carte de contour 2D, b) MEP.

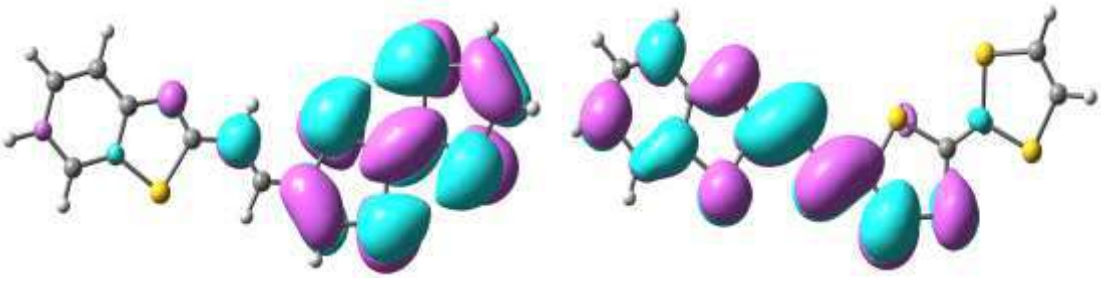
Le potentiel le plus négatif est concentré uniquement sur l'atome d'azote, tandis que le potentiel positif augmente autour de tous les atomes d'hydrogène. La positivité est un peu moins marquée pour les atomes H de l'unité BTA. En conclusion, le MEP suggère principalement une possible attaque électrophile de l'atome d'azote avec une possibilité d'attaque électrophile également pour deux atomes soufrée de TTF.

Analyse des orbitales frontalières:

Les orbitales moléculaires frontalières HOMO (orbitale moléculaire la plus haute occupée) et LUMO (orbitale moléculaire la plus basse vacante) jouent un rôle important dans le transfert de charge intermoléculaire (TCI). Les caractéristiques topologiques de ces niveaux énergétiques sont importantes pour interpréter la stabilité cinétique (et par conséquent la

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

potentielle de la réactivité chimique) ainsi que d'autres propriétés telles que, par exemple, les propriétés optiques.



HOMO **LUMO**

Fig 4. Présentation les orbitales moléculaires frontalières du TTF-CH=CH-BTA .

L'écart HOMO–LUMO calculé est aussi grand que 2,67 eV avec l'orbitale HOMO est localisée essentiellement sur le fragment TTF. Le LUMO est principalement centré sur le le ponte éthylénique, bien qu'il y ait une certaine contribution pπ résiduelle des atomes à ses côtés gauche et droit. A l'inverse, le caractère π du HOMO, qui est distribué dans toute la molécule TTF-CH=CH-BTA, indique comment la délocalisation d'électrons peut impliquer l'ensemble du système également grâce à la nature π des liens. Le gap énergétique HOMO–LUMO est relativement important et la transition électronique correspondante implique une redistribution significative de la densité électronique dans la molécule.

Analyse spectrale UV-Vis :

Les énergies d'excitation ont été calculées à l'aide de la méthode DFT dépendante du temps (TD-DFT) (E. Runge et al 1984) afin d'analyser les principales transitions composant ce spectre. Les résultats obtenus tels que: les valeurs des longueurs d'onde (λ) en nm, les énergies d'excitation (E_{ex}) en eV, les valeurs des forces de l'oscillateur (*f*), ainsi que les contributions des orbitales moléculaires dans chaque transition sont regroupés dans le tableau 4. La figure 5 représente le spectre d'absorption théorique de la molécule étudiée. Le spectre UV-Visible expérimental de la molécule TTF-CH=CH-BTA a été enregistré par Fujiwara et *al.* en 2010 dans le chloroforme à température ambiante. Ce spectre montre deux bandes d'absorption, l'une de transfert de charge située à 338 nm et l'autre à 500 nm. Les longueurs d'onde théoriques correspondantes sont estimées respectivement à 325 et 486 nm, selon la figure 5.

Transitions	λ_{calc} [nm]	Energé (eV)	*f*	Caractère des OM
S0→S1	486	2.551	0.171	HOMO→LUMO (98.4%)
S0→S4	331	3.738	0.953	HOMO-2→LUMO (2.4%) HOMO-1→LUMO (85.5%) HOMO→LUMO+3 (7.7%)
S0→S5	307	4.039	0.174	HOMO-2→LUMO (30.3%) HOMO-1→LUMO (2.5%)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

				HOMO-1→LUMO+1(2.4%) HOMO→LUMO+3 (57.7%)
S0→S6	303	4.094	0.124	HOMO-2→LUMO (60%) HOMO-1→LUMO (7.5%) HOMO→LUMO+3 (22.1%)

Tableau 4. Transitions électroniques de la molécule TTF-CH=CH-BTA obtenues par la méthode TD-DFT/B3LYP /6-31G**.

Les résultats du tableau 4 montrent que la transition qui se passe de l'état fondamental au premier état excité (S0→S1) à 486 nm correspond à la transition d'HOMO vers LUMO avec une contribution de 98.4%. La transition la plus intense correspondante à la force d'oscillateur la plus importante (0.953). Elle se produit de l'état fondamental au quatrième état excité S0→S4. Cette transition est principalement liée aux transitions HOMO-1→LUMO avec une contribution de 85.5%.

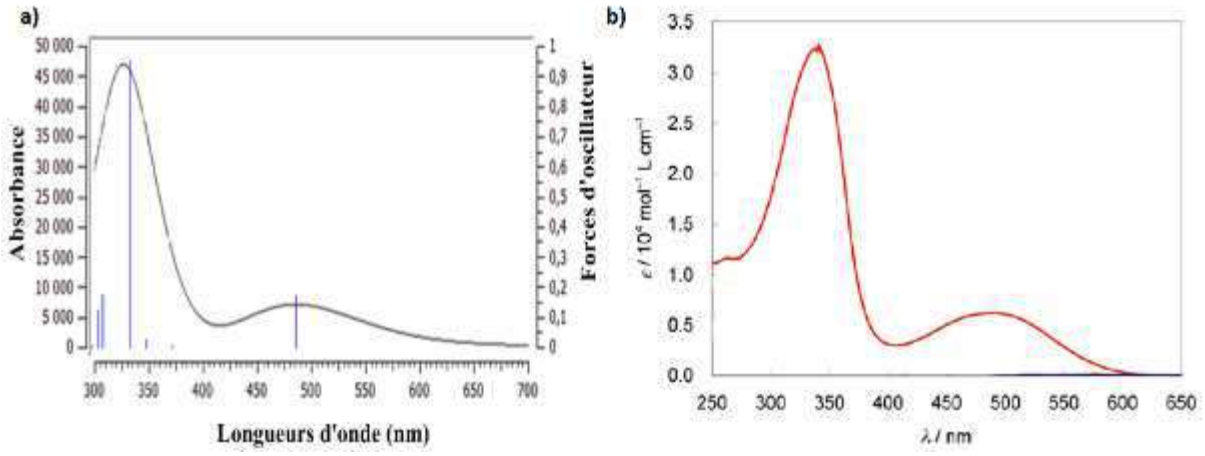


Fig 5. Spectre d'absorption électronique a) théorique et b) expérimentale de TTF-CH=CH-BTA.

Descripteurs de réactivité globale :

Les indices globaux de réactivité tels que le potentiel d'ionisation (I), l'affinité électronique (A), l'électronégativité (χ), la dureté chimique (η), la mollesse (S), le potentiel chimique (μ) et le indice d'électrophilicité (ω) ont été examinés à partir des énergies HOMO et LUMO en phase gazeuse pour avoir des informations sur la stabilité chimique du TTF-CH=CH-BTA. Ces données sont regroupées dans le tableau.5.

Paramètres	Valeurs
Potentiel d'ionisation (I) (eV)	4.77
Affinité électronique (A) (eV)	2.10
Electronégativité (χ) (eV)	3.43
Potentiel chimique (μ) (eV)	-3.43
Dureté chimique (η) (eV)	1.33

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Mollesse (S) (eV^{-1})	0.75
Electrophilicité (ω) (eV)	4.42

Tableau 5. Indices de réactivité du TTF-CH=CH-BTA.

Comme nous l'avons d'écrit dans le chapitre II, l'énergie correspondant à HOMO représente le potentiel d'ionisation (I) de la molécule et la LUMO correspondante à la valeur d'affinité électronique (A) :

$$I = -E_{HOMO} \text{ et } A = -E_{LUMO}$$

Les équations utilisées pour mesurer le potentiel chimique(μ),la dureté (η) et l'électronégativité (χ) sont définis comme:

$$\mu = - (I + A) / 2 \quad \text{et} \quad \eta = (I-A) / 2$$

À partir du potentiel chimique électronique (μ) et de la dureté chimique (η) peuvent être évalués d'autres indices globaux comme la mollesse (S) ou l'indice d'électrophilicité (ω)

$$S = 1 / \eta \quad \text{et} \quad \omega = \mu^2 / 2\eta$$

Notons ici que le potentiel d'ionisation (I) est défini comme la quantité d'énergie nécessaire pour éliminer un électron d'une molécule. De plus, une énergie d'ionisation élevée indique une stabilité élevée, donc une inertie chimique. Tandis qu'une énergie d'ionisation faible indique une tendance de la molécule à la réactivité. L'affinité électronique (A) est définie comme l'énergie libérée lorsqu'un électron est ajouté à une molécule neutre; par conséquent, une valeur élevée (A) indique la tendance de la molécule à conserver ses électrons. Un potentiel chimique négatif (μ) indique la stabilité moléculaire ou la difficulté de la molécule à se décomposer en ses éléments. La dureté (η) caractérise la résistance du nuage électronique moléculaire à la déformation lors de petites perturbations. Un grand gap énergétique HOMO-LUMO indique une molécule dure ayant une faible polarisabilité et de faibles activités chimiques et biologiques mais une susceptibilité cinétique élevée. Alors qu'un faible gap énergétique HOMO-LUMO indique une molécule molle présentant polarisabilité ainsi que des activités chimiques et biologiques plus fortes avec une faible susceptibilité cinétique. L'indice d'électrophilicité (ω) d'une molécule est une mesure de son énergie de stabilisation suite à l'ajout d'une charge électronique externe ou de sa résistance pour échanger l'électron avec le système. Pour le composé étudié, les valeurs calculées du potentiel d'ionisation, de l'affinité électronique, de l'électronégativité, du potentiel chimique, de la dureté, de la mollesse et de l'électrophilicité étaient respectivement de 4,77, 2,10, 3,43, -3,43, 1,33, 0,75 et 4,44 eV. Notez que l'énergie d'ionisation élevée et le potentiel chimique négatif (μ) indiquent la stabilité, c'est-à-dire que la molécule ne se décompose pas spontanément en ses éléments

Indice de réactivité locale :

Le tableau 6 présente les valeurs des indices calculés en utilisant la charge atomique APT de la molécule TTF-CH=CH-BTA.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Atomes	f^-	f^+	f^0
S1	0.059	0.368	0.213
S2	0.038	0.107	0.073
S3	0.084	0.364	0.224
S4	-0.177	0.736	0.279
C1	-0.035	-0.359	-0.197
C2	0.020	-0.107	-0.043
C3	0.192	0.698	0.445
C4	-0.190	-0.728	-0.459
C5	-0.886	0.927	0.020
C6	0.680	-0.788	-0.054
C7	0.633	-1.108	-0.237
C8	0.145	1.100	0.622
C9	-0,461	-1.072	-0.766
C10	-0.728	-0.715	-0.722
C11	0.173	0.137	0.155
C12	-0.286	-0.197	-0.241
C13	0.326	0.142	0.234
C14	-0.160	-0.200	-0.180
C15	0.329	0.281	0.305
S(29)	0,088	0,185	0,136
N(30)	0,799	0,890	0,844

Tableau 6. Valeurs de la fonction de Fukui du composé TTF-CH=CH-BTA.

Les paramètres de réactivité locale du tableau 6 indiquent que l'atome d'azote N est le site le plus réactif pour les attaques de types électrophiles et radicaux libres, tandis que le C(8) éthylénique est le plus favorable aux attaques nucléophiles.

Orbitales naturelles de liaison (NBO):

L'analyse NBO est une méthode fiable pour examiner les propriétés de transfert de charge et la nature des liaisons intra et intermoléculaires d'un système moléculaire. La localisation électronique implique qu'une orbitale à valence occupée de type Lewis (donneur) subit une diminution de son occupation en raison de la densité électronique, qui est déplacée vers une autre région que la molécule (accepteur). La théorie de perturbation du second ordre appliquée montre une certaine réduction d'énergie associée à ces effets. Pour chaque donneur (NBO (i)) et accepteur (NBO (j)), l'intensité de l'interaction de localisation ou de l'énergie de

stabilisation (E(2)) associée à la redistribution des électrons entre les côtés donneur et accepteur peut être formulée au second ordre par une baisse d'énergie :

$$E^{(2)} = -q_i \frac{(F_{ij})^2}{\varepsilon_i - \varepsilon_j}$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

où: q_i est l'occupation de l'orbitale donneur; ε_i et ε_j sont les énergies des orbitales NBO donneur et accepteur, respectivement; F_{ij} est élément de la matrice de Fock entre les orbitales NBO (i) et (j).Les données extraites de l'analyse de la théorie des perturbations de second ordre de la matrice de Fock de TTF-CH=CH-BTA sont présentées dans le tableau 7

Donneur(i)	ED(e)	Accepteur(j)	ED(e)	E(2) Kcal/mol	E(j)-E(i) a.u	F(i.j) a.u
π(C5-C6)	1.89	π*(C7-C8)	0.18	14.58	0.34	0.063
π(C7-C8)	1.84	π*(C5- C6)	0.29	16.18	0.28	0.062
π(C7-C8)	1.84	π*(C9- N)	0.35	17.71	0.28	0.066
π(C9-N)	1.85	π*(C7-C8)	0.18	11.43	0.35	0.057
π(C9-N)	1.85	π*(C10-C11)	0.48	17.10	0.33	0.074
(C10-C11)	1.62	π*(C9-N)	0.35	12.85	0.26	0.052
π(C10-C11)	1.62	π*(C15-C14)	0.30	16.31	0.30	0.064
π(C10-C11)	1.62	π*(C12-C13)	0.32	18.95	0.29	0.067
π(C15-C14)	1.70	π*(C10-C11)	0.48	20.51	0.26	0.069
π(C15-C14)	1.70	π*(C12-C13)	0.32	19.87	0.28	0.067
π(C12-C13)	1.69	π*(C10-C11)	0.48	18.71	0.27	0.066
π(C12-C13)	1.69	π*(C15-C14)	0.30	18.34	0.29	0.065
LP (2) S1	1.78	π*(C1-C2)	0.21	21.84	0.26	0.067
LP (2) S1	1.78	π*(C3–C4)	0.40	17.47	0.25	0.062
LP (2) S2	1.78	π*(C1-C2)	0.21	21.70	0.26	0.067
LP (2) S2	1.78	π*(C3-C4)	0.40	17.34	0.25	0.062
LP (2) S3	1.80	π *(C3-C4)	0.40	16.06	0.25	0.060
LP (2) S3	1.80	π*(C5-C6)	0.29	19.81	0.25	0.064
LP (2) S4	1.75	π*(C3-C4)	0.40	16.16	0.26	0.060
LP (2) S4	1.75	π*(C5-C6)	0.29	23.11	0.26	0.069
LP (2) S5	1.70	π*(C9-N)	0.35	24.32	0.25	0.071
LP (2) S5	1.70	π*(C10-C11)	0.48	17.74	0.27	0.064
LP (1) N	1.88	σ*(C9-S5)	0.09	18.61	0.52	0.088

E(2) : Energie de stabilisation.

E(j)-E(i) : Différence d'énergie entre donneur (i) et accepteur (j) des orbitales NBO.

F(i,j) : Elément de la matrice de Fock entre les orbitales NBO (i) et (j).

LP : Doublets non-liants de type Lewis.

ED(e) : Occupation électronique.

Tableau 7. Analyse de la théorie de perturbation du second ordre de la matrice de Fock dans la base NBO de la molécule TTF-CH=CH-BTA optimisée au niveau du calcul DFT/B3LYP/6-31G**.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Les résultats ci-dessus indiquent que dans la molécule, l'interaction la plus importante est celle qui existe entre le doublet non-liant S(5) avec l'orbitales anti-liante π* (C9-N) et le S (4) avec l'orbitales vacante anti-liante π* (C5-C6). Dans ces cas, les stabilisations correspondantes sont de 24,32 et 23,11 kcal/mol, respectivement. De manière correspondante, un important transfert d'énergie est observé dans les interactions par paires mentionnées. En particulier, les transferts d'électrons aux niveaux de π* (C12-C13) et de π* (C7-C8) induisent des énergies de stabilisation significatives de 18,95 et 14,58 kcal mol^{-1}, respectivement.

Propriétés optiques non linéaires (ONL):

Les propriétés telles que le moment dipolaire (μ), la polarisabilité (α_{ij}) et la première hyperpolarisabilité (β_{ijj}), où (i, j = x, y, z) sont liés aux propriétés optiques non linéaires. Ces propriétés sont intéressantes pour la création de la structure moléculaire et l'assemblage de matériaux organiques.

Les paramètres (μ,α_{ij}, β_{ijj}) ont été calculés par la méthode DFT/B3LYP/6-31G**. Les valeurs obtenues sont rassemblées dans le tableau 8. Les équations utilisées pour calculer la grandeur du moment dipolaire total (μ_{tot}), la polarisabilité isotrope moyenne ($\langle\alpha\rangle$), l'anisotropie de la polarisabilité Δα et le première hyperpolarisabilité (β_{tot}) sont les suivantes :

$$\mu_{tot} = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2}$$

$$\langle\alpha\rangle = \frac{1}{3}(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

$$\Delta\alpha = \sqrt{\frac{(\alpha_{xx}-\alpha_{yy})^2+(\alpha_{yy}-\alpha_{xx})^2+(\alpha_{zz}-\alpha_{xx})^2}{2}}$$

$$\beta_{tot} = \sqrt{\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2}$$

Où: β_i (i = x, y, z) combine les différentes quantités

$$\beta_i = (1/3)\sum_{j=x,y,z}(\beta_{ijj} + \beta_{jij} + \beta_{jji})$$

et la polarisabilité (α_{ij}) et les tenseurs d'hyperpolarisabilité (β_{ijj}) sont ainsi calculés exprimés en unités électroniques (esu) (α; 1 au = 0,1442 × 10^{-24}esu, β; 1 au = 8,6393 × 10^{-33}esu).

dipole moment (D)		Polarizabilité (a.u)		Hyperpolarisabilité(a.u)	
μ_x	-0.3817	α_{xx}	508.235	β_{xxx}	-5173.75
μ_y	-0.3028	α_{xy}	-21.728	β_{xxy}	468.315
μ_z	2.3528	α_{yy}	255.661	β_{xyy}	-13.584
μ	2.4027	α_{xz}	9.3152	β_{yyy}	-9.190
		α_{yz}	-20.169	β_{xxz}	-33.632
		α_{zz}	125.862	β_{xyz}	52.649
		$\langle\alpha\rangle$	296.586	β_{yyz}	35.771

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

		$\langle\alpha\rangle.10^{-24}$(esu)	43.949	β_{xxx}	44.934
		$\langle\alpha\rangle$(Å$^{3)}$	43.949	β_{yxx}	-13.088
		$\Delta\alpha.10^{-24}$(esu)	49.912	β_{zxx}	15.922
				β_{tot}	5161.57
				$\beta_{tot}.10^{-33}$(esu)	44592.368

Tableau 8. Les moments dipolaires μ, la polarisabilité α, la polarisabilité isotrope moyenne ($\langle\alpha\rangle$), l'anisotropie de la polarisabilité Δα et la première hyperpolarisabilité β_{tot} de TTF-CH=CH-BTA.

Le comportement NLO d'une molécule est déterminé en comparant le moment dipolaire total (μ_{tot}) et l'hyperpolarisabilité moyenne au premier ordre (β_{tot}) avec les valeurs correspondantes de l'urée. Les valeurs de μ_{tot}, α, β_{tot} d'urée sont 1,373 Debye, 3,831 Å^3 et 0,3728 x 10^{-30} cm^5/esu, respectivement. Les données ci-dessus montrent que les de valeurs μ et β de TTF-CH=CH-BTA sont supérieures à celles de l'urée, donc conformant l'efficacité de TTF-CH=CH-BTA en tant qu'agent ONL.

Conclusion:

Dans cette etude, la structure moléculaire et les résultats d'analyse vibrationnelle de la molécule TTF-CH=CH-BTA ont été rapportés avec ses propriétés électroniques. La géométrie moléculaire a été optimisée à l'état fondamental, les resultas obtenus montrant un bon accord avec les données expérimentales disponibles. Les caractérisations spectrales FT-IR et FT-Raman de TTF-CH=CH-BTA sont décrites pour la première fois. Une analyse de la distribution de la charge atomique partielle (APT) a révélé une une charge négative maximale au niveau de l'atome d'azote, tandis que les atomes de carbone adjacents sont évidemment chargés positivement. Ceci est en accord avec les caractéristiques d'une surface MEP, qui montre clairement la région la plus négative autour de l'atome d'azote, car elle est très sujette à une attaque électrophile. A l'inverse, les atomes d'hydrogène apparaissent les plus chargés positivement, étant potentiellement adapté à une attaque nucléophile. Une étude d'orbitale moléculaire a montré un écart d'énergie HOMO–LUMO de 2,66 eV, ce qui explique également l'origine de l'épaulement observé dans les spectres UV–Vis expérimentaux et celui calculé sur la figure 5. En particulier, les caractéristiques d'orbitales suggèrent qu'un transfert de charge intramoléculaire (TCI) se produit entre le donneur TTF et le fragment de benzothiazole. Les descripteurs de réactivité chimique indiquant que la molécule TTF-CH=CH-BTA est une molécule raisonnablement molle de polarisabilité et d'activité chimique élevées. Ces résultats sont également pris en charge par les spectres UV–Vis calculés. Enfin, Les propriétés ONL prédites du composé sont beaucoup plus grandes, ce qui indique que le composé étudié est un bon candidat en tant que matériau NLO.

References:

Midoune A, Messaoudi A, Boumedjane Y. *(2019) DFT study of a series of tetrathiafulvalene species and their redox isomer 100 118-124.*

Midoune A. and Messaoudi A. (*2021) DFT/TDDFT studies of the structural, electronic and NBO properties of some complexes with the tetrathiafulvalene-1, 3-benzothiazole ligand 516 18-124.*

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Midoune A. and Messaoudi A. *(2020) DFT/TD-DFT computational study of the tetrathiafulvalene-1,3-benzothiazole molecule to highlight its structural, electronic, vibrational and non-linear optical properties, 23, 143-158.*
Gaussian 16, Revision B.01, M. J. Frisch and all 2016
GaussView, Version 6, Roy Dennington, Todd A. Keith, and John M. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, KS, 2016.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

ÉTUDE EXPERIMENTALE ET MODELISATION MATHEMATIQUE DE L'EXTRAIT D'ORIGANUM GLANDULOSUM COMME INHIBITEUR DE CORROSION DE L'ACIER AU CARBONE EN MILIEU ACIDE

Wafia BOUKHEDENA
Mines Laboratory, Department of Science Materials, Larbi Tebessi University, 12002 Tebessa, Algeria, wafia.boukhedena@univ-tebessa.dz

Samir DEGHBOUDJ
Mines Laboratory, Department of Mechanics, Larbi Tebessi University, 12002 Tebessa, Algeria, samir.deghboudj@univ-tebessa.dz

Key words: Bio composites; micromechanical homogenization; Numerical simulation; three point bending test; ABAQUS

Résumé :
L'effet de l'extrait butanolique de la plante «Origanum Glandulosum" sur la corrosion de l'acier XC35 dans la solution HCl1M a été étudié par la méthode de perte en poids, en utilisant les plans d'expériences. Différents paramètres ont été étudiés, à savoir la concentration d'inhibiteur, la température et le temps d'immersion. La méthode de surface de réponse (RSM) a été utilisée pour l'évaluation des variables de processus expérimentales influençant la corrosion. L'effet des changements du niveau de ces variables sur la corrosion de l'acier au Carbone a été étudié à l'aide de la conception Box- Behnken. Les niveaux optimaux de paramètres de processus ont été étudiés à l'aide d'un modèle de régression quadratique couplé à une approche de désirabilité. La relation entre les valeurs prédites et expérimentales montre la précision du modèle développé. Les morphologies des surfaces corrodées sont examinées au microscope électronique à balayage (SEM). L'étude a montré que RSM est une méthode statistique efficace pour prédire les paramètres de fonctionnement optimaux de l'inhibiteur étudié dans une solution acide nécessaire pour réduire la vitesse de corrosion de l'acier au Carbone.

Mots clé : Corrosion, modèle de régression quadratique, extrait de plante, inhibition, acier au carbone.

Introduction:

La corrosion est la dégradation des métaux au contact de l'environnement, toutes fois la prévention est le meilleur moyen de la combattre. Ceci nécessite de plus en plus de recherches sur les moyens de prévenir ses effets néfastes sur les métaux et alliages. Les métaux en général sont largement utilisés dans l'industrie, en particulier l'acier au carbone qui est considéré comme un matériau de choix, à cause de son coût relativement bas et de sa bonne résistance mécanique. Il est souvent utilisé comme matériau de construction pour les réacteurs, les systèmes d'échange de chaleur et les chaudières ainsi que les réservoirs de stockage et les pipelines de transport de pétrole et de gaz [1-3]. Les métaux nécessitent un prétraitement la plupart du temps basé sur des solutions acides telles que la solution d'acide chlorhydrique qui est largement utilisé dans l'industrie : nettoyage, décapage, acidification d'huile, détartrage et procédés pétrochimiques, ce qui donne lieu à une corrosion indésirable des métaux. La recherche dans le domaine de la corrosion a connu une très large expansion au cours des dernières années, elle s'oriente de plus en plus vers l'élaboration de molécules organiques non toxiques, non polluantes et stables. En matière de protection, l'utilisation des produits d'origine naturelle biodégradable et moins couteux s'avère indispensable. Les

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

extraits de plantes sont généralement obtenus par des procédés d'extraction simples [4,5] et présentent de bonnes propriétés inhibitrices.

C'est dans ce contexte qu'intervient notre étude qui a pour objectif principal l'étude du pouvoir inhibiteur de l'extrait butanolique de la plante *Origanum Glandulosum* dénommé (EBOG) sur la corrosion de l'acier au carbone XC35 en milieu acide chlorhydrique (1M). A partir de la méthode de perte en poids nous avons pu déterminer l'efficacité inhibitrice de notre extrait.

La méthode de surface de réponse (RSM) est une technique statistique efficace pour prédire les conditions d'exploitation optimales nécessaires pour minimiser les essais expérimentales de la corrosion de l'acier en incorporant tous les facteurs considérés et influençant ce phénomène.

Étude experimentale

Préparations des solutions

Le milieu corrosif est une solution d'acide chlorhydrique 1M, obtenue à partir de l'acide concentré commerciale de HCl à 37% (Merck) en utilisant de l'eau distillée. Les essais ont été effectués à la présence de HCl 1M, sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'extrait : n-butanol d'une plante de la famille des Labiées ou Lamiacées "*Origanum Glandulosum"* . Tous les tests ont été effectués en milieu aéré à différentes temperatures: 20°C, 30°C, 40°C et 50°C.

Extraction de la plante *Origanum Glandulosum*

Macération dans le méthanol aqueux (extraction solide/liquide)

La macération (extraction solide-liquide) est une opération qui consiste à laisser séjourner la matière végétale (coupées en petits morceaux) dans le mélange eau /méthanol (méthanol aqueux) pour extraire les principes actifs (composés phénoliques et flavonoïdes). Le protocole de la macération de cette plante est le suivant :

- Peser "m" grammes de la matière végétale ;
- Chauffer 30 ml d'eau jusqu'à ébullition ;
- Mettre la matière végétale (**m** g) sur le méthanol aqueux bouillant (30 :70) ;
- Agiter de temps en temps jusqu'à parfaite refroidissement ;
- Laisser macérer pendant 24 h, ensuite filtrer sur un coton ;
- Récupérer le filtrat dans un flacon ;
- Répéter la procédure trois fois, pour récupère le max de métabolites secondaire ;
- Les macéras hydro alcoolique de 3 jours sont placés dans un seul récipient.

Evaporation

La solution obtenue a été évaporés à l'aide d'un évaporateur rotatif (rotavap) qui permet d'éliminer le solvant sous vide. Le protocole d'évaporation est le suivant :

- Placer la solution dans le ballon d'évaporation ;
- Procéder à l'évaporation jusqu'à disparition complète du solvant à une température inférieure à 70 °C jusqu'à l'obtention d'un résidu sirupeux ;
- Le résidu a été dissous dans l'eau chaude et gardé au froid pendant 48 heures pour éliminer de la chlorophylle, les cires, les graisses …etc.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Filtration et extraction

Ensuite le mélange a subit une filtration. Le filtrat ainsi obtenu formant la phase aqueuse est soumis à une extraction liquide-liquide on utilisant les solvants suivant dans un ordre de polarité croissant commençant par : le dichlorométhane, l'acétate d'éthyle et le n-butanol, on récupère à chaque fois la phase organique pour chaque solvant, et après une concentration à sec, on a pesé les masses récupérés.

Au total, trois extraits ont été obtenus :

- Extrait dichlorométhane (DCM),
- Extrait acétate d'éthyle (AcOEt),
- Extrait n-butanol (n-BuOH).

Matériels et méthodes

Une description des matériaux, de l'électrolyte et des montages effectués permet de fixer une démarche expérimentale assurant une bonne reproductibilité des résultats.

Matériau utilisé

Le matériau utilisé est un acier au carbone noté XC35. La composition chimique est présentée dans le tableau 1. On procède avant tout essai gravimétrique au polissage à l'aide d'un appareil « GRINDER-POLISHE ». L'opération de polissage a été effectuée avec du papier abrasif de différentes granulométries : 400, 800, 1200 et 2000, afin d'obtenir un état de surface lisses planes et plus uniforme. Ensuite, les aciers ont été dégraissés avec l'acétone, rincés avec de l'eau distillée. Puis on sèche les échantillons à l'aire libre.

Table 1. Composition chimique de l'acier XC35

Elément	C	Mn	Si	S	P	Fe
(%) Massique	0,35	0,65	0,25	0,035	0,035	Le reste

Méthode gravimétrique

Les expériences ont été réalisées en immersion totale dans la solution HCl 1M sans et avec l'ajout de différentes concentrations de l'extrait n-butanol de la plante " *Origanum Glandulosum"* à différentes températures. Les aciers ont été pesés et suspendus dans des béchers. Après 5h, ces échantillons ont été retirés, lavés, séchés et pesés avec précision. A partir des données de perte de poids, le taux de corrosion (V_{corrG}) a été calculé à partir de l'équation suivante (1) :

$$V_{corrG} = \frac{\Delta m}{S.t} = \frac{m_i - m_f}{S.t} \quad (1)$$

Avec:

m_i : Masse de l'échantillon avant l'essai en mg

m_f: Masse de l'échantillon après l'essai en mg

Δm : La perte de masse exprimée en mg

S : surface de l'échantillon exposé en cm^2

t : temps d'immersion en h

Le taux de recouvrement et l'efficacité inhibitrice sont donnés par les relations respectives :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$\theta = \frac{V_{corrG} - V_{inhG}}{V_{corrG}} \quad (2)$$

Et :

$$IE_G\% = \left(\frac{V_{corrG} - V_{inhG}}{V_{corrG}}\right) \times 100 \quad (3)$$

Dans cette relation (Eq.3), V_{corrG} et V_{inhG} représentent les valeurs des pertes de poids de l'acier après 5 heures d'immersion respectivement en l'absence et en présence d'inhibiteur en milieu HCl 1M.

Conception expérimentale utilisant la méthode de la surface de réponse (RSM)

La méthodologie de surface de réponse (RSM) a été utilisée pour étudier et analyser statistiquement l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans un milieu acide chlorhydrique par l'extrait n-butanol de la plante " *Origanum Glandulosum"* (EBOG) obtenue par des mesures de perte de poids. Ces méthodes de modélisation permettent notamment d'établir des modèles mathématiques faisant intervenir différents paramètres qui affectent l'efficacité d'inhibition. Le RSM a été utilisé dans cette étude pour examiner les effets simultanés des variables indépendantes (température (X_1), concentration (X_2) et temps d'immersion (X_3)) sur la corrosion de l'acier au carbone dans un milieu acide HCl 1M. Les niveaux : minimal, moyen et maximal, de chaque variable sont nommés respectivement sous formes codées -1, 0 et +1. Le Tableau 2 représente les facteurs étudiés et la plage de variations autorisées pour chaque facteur (domaine d'étude).

Choix du plan d'expériences

Pour réaliser cette partie du travail, nous avons choisis de mettre en œuvre le plan de Box-Behnken qui est un plan du second degré en utilisant le logiciel Design Expert 10.0.1.

Table 2. Niveaux des facteurs utilisés dans le plande Box-Behnken.

Facteurs	Symboles des variables codés	Niveau bas (-1)	Niveau moyen (0)	Niveau haut (+1)
T (°C)	X_1	20	35	50
C (ppm)	X_2	200	600	1000
t (h)	X_3	1	3	5

Résultats et discussion

Plan de Box-Behnken

Un plan de Box-Behnken est un type de plan de surface de réponse dans lequel les points se situent à des combinaisons des niveaux de facteurs supérieur et inférieur et de leurs points centraux. Il possède des combinaisons de traitement qui sont situées aux points centraux des bords de l'espace expérimental et qui requièrent au moins trois facteurs continus et permet une

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

estimation efficace des coefficients de premier et de second ordre. Dans ce travail nous avons appliqué le plan de Box-Behnken. Une série de 15 expériences ont été faites (voir Tableau 3). Les résultats du taux de recouvrement de la surface ont été exprimés en termes de rendement (efficacité inhibitrice). L'analyse a été réalisée pour estimer la fonction de réponse, donc l'efficacité inhibitrice peut être prévuepar le modèle quadratique comme le montre l'équation (4) suivante:

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^{n} a_i X_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^{n} a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1}^{n-2} \sum_{j=i+1}^{n-1} \sum_{k=j+1}^{n} a_{ijk} X_i X_j X_k + \sum_{i}^{n} a_{ii} X_i^2 \quad (4)$$

Dans la relation (4): y est la réponse , X_i représente le niveau du facteur i , X_j représente le niveau du facteur j, X_k représente le niveau du facteur k, a_0 est le coefficient constant du modèle, a_i est le coefficient du facteur i, (l'effet du facteur i) , a_{ij}est le coefficient du terme x1x2, (l'interaction entre les facteurs i et j), a_{ijk} est le coefficient du terme x1x2x3, (l'interaction entre les facteurs i, j et k) et n est le nombre d'expériences.

Table. 3 Matrice de Box-Behnken de l'efficacité inhibitrice d'EDCR obtenues par des mesures de perte de poids.

N° des essais	Facteurs codés			Efficacité inhibitrice
	X_1	X_2	X_3	EI_G (%) mesuré
1	1	0	-1	25,33
2	1	-1	0	24,60
3	0	0	0	49,93
4	0	-1	-1	20,19
5	1	1	0	51,40
6	-1	0	-1	40,49
7	-1	0	1	70,40
8	0	0	0	50,82
9	1	0	1	47,89
10	0	0	0	50,12
11	-1	1	0	77,81
12	0	1	-1	49,71
13	0	-1	1	43,60
14	0	1	1	80,71
15	-1	-1	0	42,55

Les données de ce tableau subiront un traitement statistique pour estimer les coefficients du modèle mathématique. La signification statistique a été vérifiée par le test de Fisher dans le programme. Les termes du modèle ont été sélectionnés ou rejetés sur la base de la valeur de

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

probabilité avec un niveau de confiance de 95 %. Finalement, des tracés de contour de surface de réponse sont générés afin de visualiser l'individu et les effets interactifs des variables indépendantes.

Analyse statistique et modélisation de l'efficacité inhibitrice

Les données expérimentales (l'efficacité d'inhibition) obtenues ont été analysées à l'aide du logiciel Design-Expert® Software 10.0.1 pour obtenir l'analyse de variance, ANOVA, l'analyse de régression et les graphiques de surface de réponse de l'interaction des facteurs. Les effets interactifs linéaires, quadratiques et polynomiaux des variables du procédé sur les réponses ont été analysés et leur signification respective évaluée par le test ANOVA. La valeur p (≤0,05) a été utilisée comme mesure de la signification du coefficient de régression. Le modèle de régression et l'adéquation du modèle ont été testés en comparant les valeurs réelles du R-carré et les valeurs prédites du R-carré.

Résultats statistiques et interprétation

Analyse descriptive

Les calculs du modèle sont faits en utilisant le logiciel Design-Expert® Software 10.0. La résolution de la matrice nous donne le modèle polynomial suivant :

$$Y = 50{,}62 - 10{,}00X_1 + 15{,}96X_2 + 12{,}99X_3 - 2{,}11X_1X_2 - 1{,}34X_1X_3 + 1{,}65X_2X_3 - 2{,}15X_1^2 + 0{,}62X_2^2 - 2{,}94X_3^2 \quad (5)$$

L'efficacité inhibitrice calculée (prévue) de l'équation (5) est tracée par rapport aux valeurs réelles (expérimentales) (figure 1).

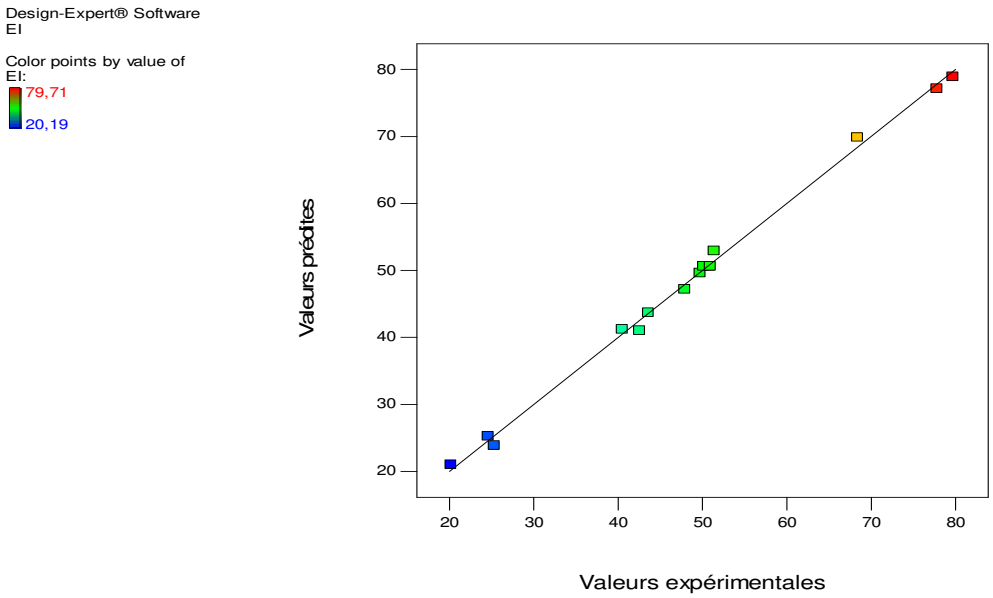


Fig1. L'efficacité inhibitrice prédite par rapport à l'efficacité expérimentale

Les données dans le graphique qui présentent les valeurs de réponses réelles par rapport aux valeurs prédites (figure 1), doivent être réparties de manière équitable et par une ligne de

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

quarante-cinq degrés. ANOVA est utilisée pour vérifier la signification et la forme du modèle en question. Les résultats de l'analyse sont donnés par le Tableau 4.

Table.4 ANOVA pour un modèle quadratique estimé pour l'efficacité inhibitrice obtenue par des mesures de perte de poids

Source	SC	Dl	CM	F-value	P-value
Modèle	4272,86	9	474,76	189,92	< 0.0001 [a]
X_1	800,60	1	800,60	320,26	< 0.0001 [a]
X_2	2038,09	1	2038,09	815,29	< 0.0001 [a]
X_3	1348,88	1	1348,88	539,59	< 0.0001 [a]
$X_1 X_2$	17,89	1	17,89	7,16	0,0441
$X_1 X_3$	7,16	1	7,16	2,86	0,1515
$X_2 X_3$	10,86	1	10,86	4,34	0,0916
X_1^2	17,13	1	17,13	6,85	0,0472 [a]
X_2^2	1,42	1	1,42	0,57	0,4845
X_3^2	31,95	1	31,95	12,78	0,0160 [a]
Résiduel	12,50	5	2,50		
"Lack of Fit"	12,11	3	4,04	20,92	0,0460
"Pure Error"	0,39	2	0,19		

Parmères du modèle

DS= 1,58 ; Moyenne (centre)=48,24 ; VC =3,28% ; R^2= 0,9971 ; R^2ajusté= 0,9918 ; R^2prevu =0,9546 ; Précision adéquate =44,845 ; [a]: variable significative

Avec :

DS : Déviation de Student

VC : Coefficient de Variation donne l'erreur exprimée en pourcentage de la moyenne.

R : Coefficient de régression

Lack of Fit : erreur due au modèle

Pure Error : erreur due à l'expérimentateur

F-value : valeur de Fisher

P-value : valeur probable suivant le teste de Fisher

Prob : probabilité (critique suivant le teste de Fisher)

Dl : Degré de liberté

Interprétations

Nous avons utilisé comme indicateur statistique les valeurs de P pour évaluer quels sont les termes du modèle qui sont importants [6,7]. D'après l'ANOVA (Tableau 4), "F-value" du modèle est 189,92, implique que le modèle est significatif. Il y a seulement une chance de 0,01%.

pour que le modèle puisse se produire à cause du bruit [8,9]. Les valeurs de probabilité inferieures à 0,05 indiquent que les termes du modèle sont significatifs [9, 10]. Dans ce cas

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

X_1, X_2, X_3, X_{12}, X_1^2, X_3^2sont les termes significatifs. Les valeurs de P obtenues pour les interactions du type X_{23} et X_{13} sont respectivement de 0,1515 et 0,0916 (> 0,05). Il n'y a donc pas d'effet significatif,sauf pour l'interaction X_{12} ou P=0,0441 (< 0,05). L'efficacité inhibitrice varie donc selon cette interaction, chacun des deux facteurs T° et t dépend donc du niveau l'un de l'autre.Par ailleurs la valeur du coefficient de détermination R^2 =99,71% est bonne et R^2ajusté=99,18%, ce qui indique que le modèle est relativement bien ajusté. R^2 prévu, représente les valeurs de réponse prédites par le modèle. La différence entre R^2prévu et R^2 ajusté doit être toujours dans l'intervalle de 0 à 0,200 pour un modèle adéquat.Dans ce cas, la différence entre les deux est de 0,037 donc le modèle choisi est adéquat à l'étude, envisagée sur l'inhibition de la corrosion de l'acier doux dans un milieu acide chlorhydrique par EBOG en utilisant la technique pondérale (perte de masse).La valeur "Lack of Fit" de 189,92 implique que l'erreur due au modèle est significative.Mais, il y a seulement 0,01% de chance que la valeur "Lack of Fit" pourrait grandir et se produire en raison du bruit.Une précision adéquate est une estimation du rapport signal à bruit. Un rapport supérieur à 4 est souhaitable **[11,12]**. Le rapport de 44,845 implique que le signal est bon, et par conséquent, le modèle en question peut être utilisé pour balayer l'espace expérimental.Le coefficient de variation "VC" c'est le rapport de l'erreur type de l'estimation à la valeur moyenne de la réponse observée est une mesure de la reproductibilité du modèle, généralement un modèle peut être considéré raisonnablement si son CV n'est pas supérieur à 15 % **[13]**.Ainsi, dans cette étude, la valeur du coefficient de variation obtenu de 3,28 %indique une précision et une fiabilité élevées des expériences.Il s'ensuit en fonction de la valeur de P qu'il y a un d'effet significatif pour le carré de la température et du temps. C'est-à-dire on prévoit de courbure dans les surfaces de réponses.

Détermination du modèle mathématique

L'équation de régression polynomiale pour le modèle primaire (avant d'exclure les termes non significatifs), s'écrit comme suit :

Unité codée :

$$Y = 50.62 - 10.00X_1 + 15.96X_2 + 12.99X_3 - 2.11X_1X_2 - 1.34X_1X_3 + 1.65X_2X_3 - 2.15X_1^2 + 0.62X_2^2 - 2.94X_3^2 \quad (6)$$

Unités non codées :

$$EI = 5.21905 + 0.34852\times T + 0.041406\times C + 11.22979\times t - 3.52500E\text{-}004\times C\times T - .044583\times C\times t\times T\times t - 9.57407E\text{-}003\times T^2 + 3.88021E\text{-}006\times C^2 - 0.73542\times t^2 \quad (7)$$

Le but est donc de trouver l'équation polynômiale optimale. D'après l'analyse statistique précédente, en éliminant les deux interactions T×t , C×t et le carré de la concentration, on obtient un nouveau modèle avec un ajustement de bonne qualité. Ces résultats sont résumés dans le Tableau 5.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Table .5 Coefficients de régression estimés pour l'efficacité inhibitrice après exclusion des termes nonsignificatifs (unité codée)

Source	Coefficient	P-value Prob> F
Modèle	51,01	< 0.0001
T	-10,00	< 0.0001
C	15,96	< 0.0001
t	-12,99	< 0.0001
T*C	-2,11	*0,0261*
T^2	-2,20	*0,0448*
C^2	-2,99	*0,0204*

R^2= 0,993 ; R^2ajusté= 0,987 ; R^2prevu=0,966

Nous remarquons d'après le Tableau 5, que tous les paramètres estimés pour ce modèle sont significatifs. L'équation de régression polynômiale optimale pour le nouveau modèle s'écrit comme suit :

Unité codée :

$$EI= 51,01-10,00*T+15,96*C+12,99*t-2,11*T*C-2,20*T^2-2,99*t^2 \quad (8)$$

Unités non codées :

$$EI=4.81114316239317+0.052240625*C+0.22962606837607*T+10.97663461538462*t \quad (9)$$
$$-3.525E-004*C*T-9.78632478632479E-003*T^2-0.74735576923077*t^2$$

Validation primaire du modèle

La validation primaire du modèle consiste à s'assurer que les réponses calculées et mesurées sont corrélées (Tableau 6).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Table 6. Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées

N° des essais	Efficacité inhibitrice	
	EI_G (%)mesurée	EI_G (%)Calculée
1	50,93	51,00
2	51,40	52,65
3	25,33	22,82
4	40,49	42,49
5	77,81	76,88
6	50,82	51,00
7	20,19	19,07
8	79,71	76,96
9	43,60	45,04
10	47,89	48,79
11	24,60	24,95
12	49,71	50,99
13	50,12	51,00
14	42,55	40,73
15	68,40	68,80

Ce tableau permet de juger de manière plus précise de la qualité de l'ajustement réalisé. La comparaison entre les colonnes Yexp (réponses mesurées) et Ycal (réponses prédites par le modèle) confirme que l'ajustement est de bonne qualité.

Représentation graphique des réponses théoriques en fonction des réponses mesurées

Cette corrélation peut aussi être illustrée en traçant les réponses mesurées, en fonction des réponses calculée [14], comme présenté sur la figure.5, ce qui montre une forte corrélation entre celles-ci

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

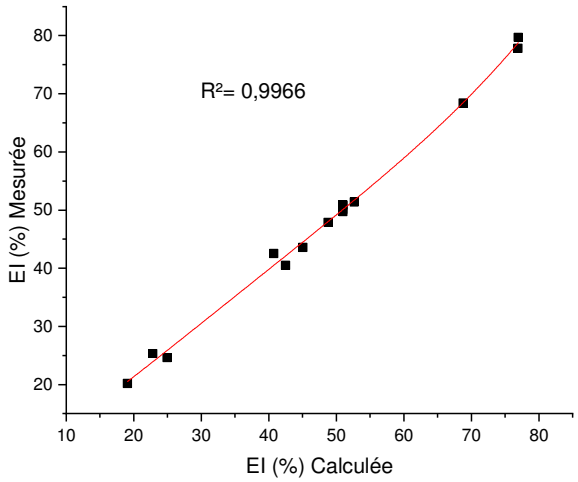


Fig5. Réponses mesurée en fonction des réponses calculée.

Analyse des résidus

L'évaluation de la qualité du modèle du second degré peut être faite par une analyse des résidus (voir Tableau 7 ci-dessous et figure 6).

Table 7. Calcul des résidus

N° des essais	$y_{mesurée}$	$\hat{y}_{calculée}$ (%)	*Résidu* e_i
1	50,93	51,00	-0,07
2	51,40	52,65	-1,25
3	25,33	22,82	2,51
4	40,49	42,49	-2
5	77,81	76,88	0,93
6	50,82	51,00	-0,18
7	20,19	19,07	1,12
8	79,71	76,96	2,75
9	43,60	45,04	-1,44
10	47,89	48,79	-0,9
11	24,60	24,95	-0,35
12	49,71	50,99	-1,28
13	50,12	51,00	-0,88
14	42,55	40,73	1,82
15	68,40	68,80	-0,4

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Moyenne des résidus :

$$Moy_{résidus} = \frac{\sum e_i}{N} = 0.0253 \quad (10)$$

Avec:

e_i: résidus

N : nombre d'essais

La valeur moyenne des résidus d'après l'Eq 10.III est de l'ordre 0.0253% elle est proche de 0 [15].

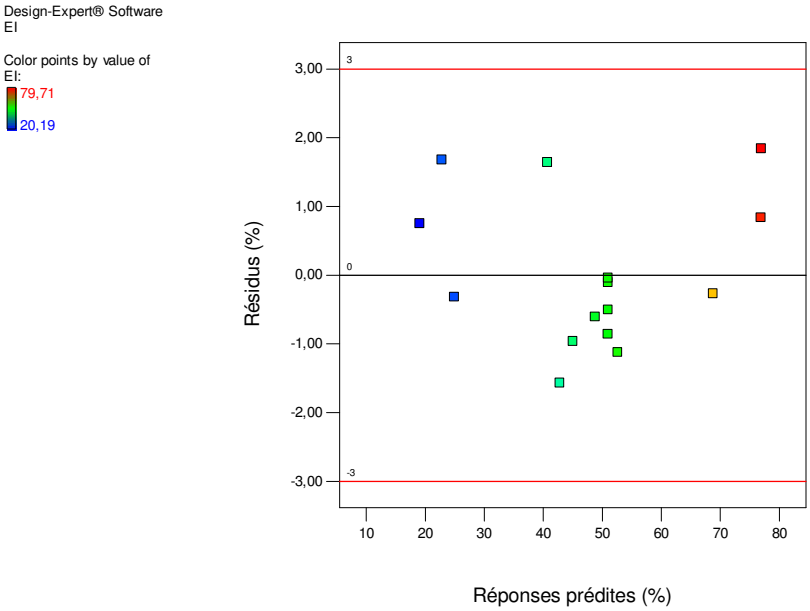


Fig 6. Diagramme des résidus

Le diagramme ci-dessus ne laisse apparaître aucune relation entre les valeurs prédites et les résidus,car les points semblent disposés aléatoirement. Ce résultat traduit l'absence d'informations dans les résidus donc toute l'information est expliquée par le modèle de régression choisi [15].

En conclusion, le modèle de second degré obtenu simule parfaitement le procédé de l'inhibition de la corrosion de l'acier au carbone en milieu acide il sera donc exploité pour l'optimisation du rendement de ce procédé.

Effets des variables de processus

Afin de mieux comprendre l'effet de variable indépendant, de tracé de surface de réponse 3D basés sur le modèle quadratique prédictif (Eq.8) pour l'efficacité d'inhibition de EBOG est obtenu et illustré sur la figure 7.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

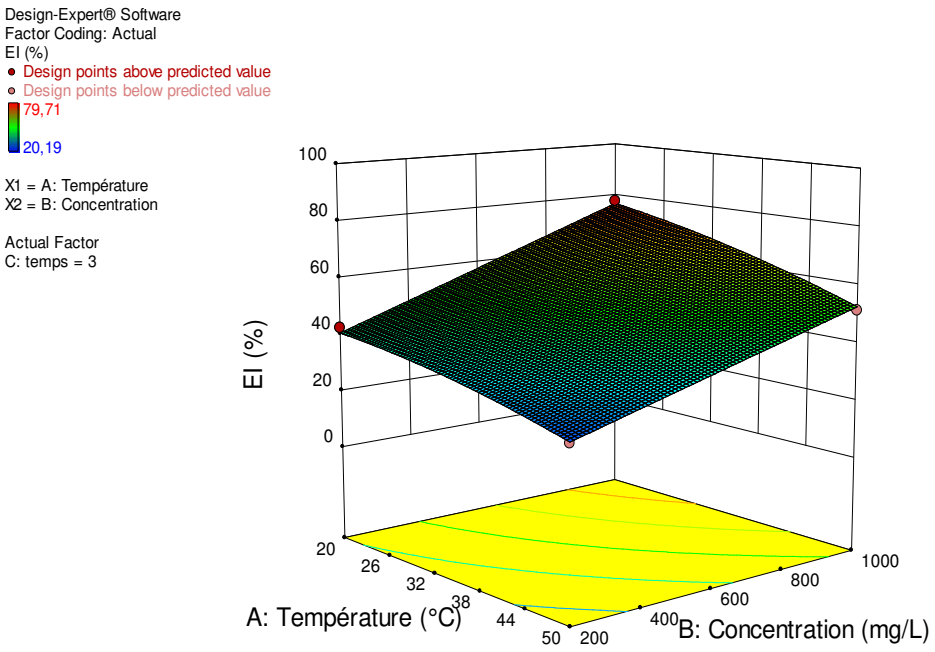


Fig. 7 Diagrammes de surface de réponse pour les effets combinés de la concentration de

l'EBOG et la température, t=3 h sur l'efficacité d'inhibition de l'EBOG La Figure.7 représente le tracé de surface en 3-D pour l'efficacité d'inhibition, de la température et la concentration d'EBOG tandis le temps d'immersion est maintenu à leur valeur moyenne de 3 heures. Les effets de la concentration de l'EBOG et de la température sont remarquables comme le montre la figure 7. À t = 3 h, l'efficacité d'inhibition de l'EBOG diminue de 77,81% à 51,40% dans la plage de température de 20 à 50 ° C. En général, l'inhibition de la corrosion repose sur l'adsorption de l'inhibiteur organique utilisé. Le taux de désorption des molécules de l'EBOG de la surface de l'acier devient plus rapide à une température plus élevée, ce qui devrait être responsable de la baisse de l'efficacité d'inhibition.

Conclusion

Dans ce travail nous avons appliqué une méthodologie mathématique (plan d'expérience) faisant intervenir différents paramètres qui affectent l'efficacité d'inhibition. Nous avons choisi de travailler avec un modèle de 2ème degré, basé sur le plan d'expériences de Box-Behnken.

- Les données statistiques de l'ANOVA ont été évaluées pour vérifier si le modèle est significatif et approprié.
- L'équation de régression polynomiale pour le modèle primaire (avant d'exclure les termes non significatifs) etait :

$Y = 50{,}62 - 10{,}00X_1 + 15{,}96X_2 + 12{,}99X_3 - 2{,}11X_1X_2 - 1{,}34X_1X_3 + 1{,}65X_2X_3 - 2{,}15X_{12} + 0{,}62X_{22} - 2{,}94X_{32}$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

D'après l'analyse statistique précédente, en éliminant les deux interactions T*t , C*t et le carré de la concentration, on obtient un nouveau modèle avec un ajustement de bonne qualité : EI=51,01-10,00*T+15,96*C+12,99*t-2,11*T*C-2,20*T²-2,99*t²

- La comparaison entre les Y_{exp} (réponses mesurées) et Y_{cal} (réponses prédites par le modèle) confirme que l'ajustement est de bonne qualité.

Référence :

[1] L.O. Olasunkanmi, M.M. Kabanda, E.E. Ebenso, Quinoxaline Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium: Electrochemical and Quantum Chemical Studies. Physica, Vol. 76, pp. 109–126, (2016).

[2] A.-K. Singh, M.A. Quraishi, Study of Some Bidentate Schiff Bases of Isatin as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, Int. J. Electrochem. Sci, Vol. 7, pp. 3222–3241, (2012).

[3] I. Benmahammed, T. Douadi, S. Issaadi, M. Al-Noaimi, S. Chafaa, Heterocyclic Schiff bases as corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl solution: hydrodynamic and synergetic effect Journal of Dispersion Science and Technology, Vol.41, pp. 1002-1021, (2019).

[4] J.C. DA ROCHA, J.A.C.P. GOMES, E. D'ElIA, Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts, Corrosion Science Vol. 52 (7), pp. 2341-2348, 2010.

[5] V.V. TORRES, R.S. AMADO, C.F. DE SA, T.L. FERNANDEZ, C.A.S. RIEHL, A.G. TORRES, E. D'ElIA, Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution, Corrosion Science Vol. 53 (7), pp. 2385-2392, 2011.

[6] Liu, Y., Wang, J., Zheng, Y., Wang, A., Adsorption of methyleneblue by kapokfibertreated by sodium chlorite optimizedwithresponse surface methodology.Chem. Eng. J, Vol. 184, pp. 248–255, (2012).

[7] M. Cobas, M.A. Sanromán, M. Pazos, Box–Behnken methodology for Cr (VI) and leatherdyesremoval by an eco-friendlybiosorbent: F. vesiculosus, BioresourceTechnology, (2014).

[8] Mathews, P.G., 2005. Design of Experiments with MINITAB. ASQ Quality Press, USA.

[9] E.Y. Yazici, H. Deveci, Extraction of metals from was teprinted circuit boards (WPCBs) in H2SO4–CuSO4–NaCl solutions, Hydrometallurgy, vol. 139, pp. 30–38, (2013).

[10] Montgomery, D.C, Design and Analysis of Experiments, Fifthed. Wiley, USA, (2001).

[11] R.L. Mason, R.F. Gunst, J.L. Hess, Statistical Design and Analysis of Experiments, Eighth Applications to Engineering and Science, second edition, Wiley, New York, (2003).

[12] N. Agha mohammadi, H. b. A. Aziz, M. H. Isa and A. A. Zinati zadeh, Bio resource Technol. 98, 3570, (2007).

[13] Rossi, R.J. Applied Biostatistic for the Health Sciences. Wiley, New Jersey. Simsek, E.B., Özdemir, E., Beker, U., 2013. Processoptimization for arsenicadsorption onto natural zeolite in corporating metal oxides by responsesurface methodology. Water Air SoilPollut. 224, (2010).

[14] N.O. Obi-Egbedi, I.B. Obot, M.I. El-Khaiary, S.A. Umoren and E.E. Ebenso, Computational Simulation and Statistical Analysis on the Relationship Between Corrosion Inhibition Efficiency and Molecular Structure of Some Phenanthroline Derivatives on Mild Steel Surface, Int. J. Electrochem. Sci, Vol.6, pp. 5649 – 5675, (2011).

[15] I. Yahiaoui, Les plans d'expériences Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré, Polycopie de Cours, Université A. MIRA – Bejaia, (2015).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

NUMERICAL ANALYSIS OF THE BENDING BEHAVIOR OF BIO-SOURCED COMPOSITES

Samir DEGHBOUDJ
Mines Laboratory, Department of Mechanics, Larbi Tebessi University,
12002 Tebessa, Algeria, samir.deghboudj@univ-tebessa.dz

Wafia BOUKHEDENA
Mines Laboratory, Department of Science Materials, Larbi Tebessi
University, 12002 Tebessa, Algeria, wafia.boukhedena@univ-tebessa.dz

Hamid SATHA
Laboratoire LSPN, University of Guelma 8 Mai 1945, 24000 Guelma, Algeria
sathahamid@yahoo.fr

Abstract:
The purpose of this study is to investigate the bending behavior of bio-composites resulting from the combination of three types of vegetable fibers (sisal, date palm, diss) with three polymeric matrices (epoxy, polyester, polyamide). This study made it possible to characterize these bio-sources composites by determining their micromechanical properties by an analytical approach based on the law of mixture and by a numerical approach using the ABAQUS calculation code. Subsequently, simulations of the three-point bending test were conducted in order to determine the bending stiffness of these bio-composites. The numerical findings are in good agreement with the analytical results and those of the existing literature.

Key words: Bio composites; micromechanical homogenization; Numerical simulation; three point bending test; ABAQUS

Introduction:

In the last few years, the use of vegetable fibers as reinforcement for plastic composite materials has been growing rapidly in all sectors of industry, such as aerospace and automotive industry [1-4]. This is because of the renewable, naturally biodegradable resource that has many mechanical qualities (strength and rigidity) and economic advantages (abundance and low cost) [1, 5, 6]. To use and exploit these resources rationally, it is essential to analyze their mechanical behaviour. In the last decades, a lot of research has been focused on the study of the bending behavior of bio-sourced composites. Recently, Daoud et al. conducted an interesting investigation of the mechanical fatigue behavior of bio-based composite. The material used was a unidirectional laminate with different orientations [7]. In Ref. [8], the authors performed an experimental and analytical study on bio-sourced epoxy composite materials used for strengthening reinforced concrete structures. Issasfa et al. proposed an experimental study of the mechanical behaviour of renewable fiber reinforced composite materials type (Cynara Cardunculus L/Polyester) [9]. The main objective of this work is to study the bending behaviour of bio-composites resulting from the combination of three types of vegetable fibers (sisal, date palm, diss) with three polymeric matrices (epoxy, polyester, polyamide). This study allowed the characterization of these bio-sourced composites by determining their micromechanical properties through an analytical approach

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

based on the law of mixing and a numerical approach using the ABAQUS calculation code. Afterwards, simulations of the three-point bending test were carried out with the aim to determine several bending characteristics of the bio-sourced composites studied, through numerical simulations of the three point bending test by a computerized approach using the ABAQUS software

Micromechanical homogenization:

Micromechanics is a discipline of engineering science which investigates the relationship between macroscopic engineering characteristics and the microscopic distribution of material components [10]. The first part of this work deals with the characterization and determination of the micromechanical properties of unidirectional biocomposites produced with combinations of three different types of resin polymers combined to three vegetable fibers. Two different approaches were adopted: an analytical approach based on the law of mixture and by a numerical approach using the ABAQUS calculation code. The mixtures have been envisaged with a volume fraction V_f=0.6. The mechanical characteristics of the basic constituents of these materials are presented in the Table 1.

Table 1. Mechanical characteristics of the basic constituents of bio-sourced composites

	Sisal [11]	Date Palm [12]	Diss [13]	Epoxy [14]	Polyester [14]	Polyamide [14]
Young modulus (GPa)	15	7.7	17.18	5.2	3.8	1.9
Shear modulus(GPa)	5.68	3.342	6.41	1.88	1.386	0.714
Poisson's ratio	0.32	0.152	0.34	0.38	0.37	0.33

Analytical approach

The homogenization of a unidirectional composite stipulates that a representative volume consisting of fibers and matrix, can be simplified into a block that contains two volumes that represent the fiber (f) and matrix (m) with their respective volume fractions which is equal to the volume fraction of the composite material, as shown in the following equation :

$$V_c = V_f + V_m \quad (1)$$

where:

V_c : Volume fraction of composite material

V_f : Volume fraction of fiber

V_m : Volume fraction of matrix

Theoretical computed values of micromechanical properties of composite materials are mainly based on the rule of mixtures. This rule gives the longitudinal modulus of elasticity in the direction parallel to the fibers:

$$E_L = E_f V_f + E_m (1 - V_f) \quad (2)$$

where:

E_L : Longitudinal elastic Young's modulus of the composite

E_f :Elastic Young's modulus of the fibers

E_m : Elastic Young's modulus of the matrix

According to the same rule, the expression of the transverse Young's modulus (E_T) is given by the relationship:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$\frac{1}{E_T} = \frac{V_f}{E_f} + \frac{1 - V_f}{E_m} \quad (3)$$

Also, longitudinal shear modulus G_{LT} is given by the follwing equation :

$$\frac{1}{G_{LT}} = \frac{V_f}{G_f} + \frac{1 - V_f}{G_m} \quad (4)$$

where :

G_f : Elastic shear modulus of the fibers

E_m : Elastic shear modulus of the matrix

And the expression for the Poisson ratio (ν_{LT}) is:

$$\nu_{LT} = \nu_f V_f + \nu_m (1 - V_f) \quad (5)$$

where :

ν_f : Poisson ratio of the fibers

ν_m : Poisson ratio of the matrix

The micromechanical properties of the bio-sourced composites are computed analytically, according to the rule of mixtures and summarized in Table 2.

Table 2. Mechanical characteristics of generated bio sourced composites determinated according to the rule of mixtures

	E_L (GPa)	E_T (GPa)	G_{LT} (GPa)	$G_{TT'}$ (GPa)	ν_{LT}
Epoxy /Sisal	11.080	9.4628	3.5036	3.4181	0.3444
Polyester/Sisal	10.520	7.9639	2.9767	2.8604	0.34
Polyamide /Sisal	9.760	4.9804	1.9602	1.7999	0.324
Epoxy / Date Palm	6.700	6.7721	2.6391	2.6199	0.2432
Polyester/ Date Palm	6.140	5.8885	2.3013	2.2615	0.2392
Polyamide /Date Palm	5.380	4.0219	1.6222	1.534	0.2232
Epoxy /Diss	12.388	10.079	3.714	3.6057	0.356
Polyester/Diss	11.828	8.4119	3.1335	2.9941	0.3520
Polyamide /Diss	11.068	5.1596	2.0307	1.8531	0.3360

Numerical approach

All elastic properties of generated bio-sourced composites, listed in Table 3, were estimated after calculating the homogenized properties by using EasyPBC open-source ABAQUS CAE interface plugin [15].To model the micromechanical behavior of unidirectional bio-composites, we have chosen a representative elementary volume (VER) of dimensions 1x1x1 mm^3 (Fig.1).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

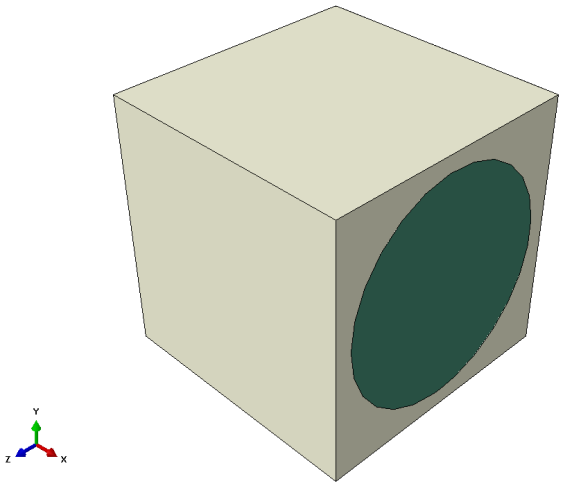


Fig 1. Elementary volume (VER), composed of fiber and matrix

Table 3. Mechanical characteristics of generated bio sourced composites obtained by using EasyPBC open-source ABAQUS CAE interface plugin

	E_L (GPa)	E_T (GPa)	G_{LT} (GPa)	$G_{TT'}$ (GPa)	ν_{LT}
Epoxy /Sisal	11.0356	10.0594	3.5231	3.26106	0.342
Polyester/Sisal	10.4653	8.7665	3.0096	2.6790	0.338
Polyamide /Sisal	9.6922	5.9031	2.0187	1.6409	0.320
Epoxy / Date Palm	6.7664	6.8556	2.6390	2.5748	0.250
Polyester/ Date Palm	6.1759	6.0889	2.3047	2.1828	0.240
Polyamide /Date Palm	5.3702	4.4272	1.6451	1.4281	0.220
Epoxy /Diss	12.3288	10.8763	3.7426	3.4156	0.354
Polyester/Diss	11.7599	9.4189	3.1772	2.7860	0.351
Polyamide /Diss	10.9889	6.2180	2.0990	1.6825	0.337

As shown in Figs.2 and 3, and presented in Table 2 and Table 3, we can observe that the micromechanical properties of the bio-sourced composites, which are calculated by homogenization using the mixing rule and by the numerical approach using the ABAQUS code are almost identical for longitudinal Young's modulus E_L and Shear modulus G_{LT}. In the cases of the transverse Young's modulus E_T and the shear modulus $G_{TT'}$, the analytical results provided by the mixing rules and numerical values generated by ABAQUS software are not in a complete agreement.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

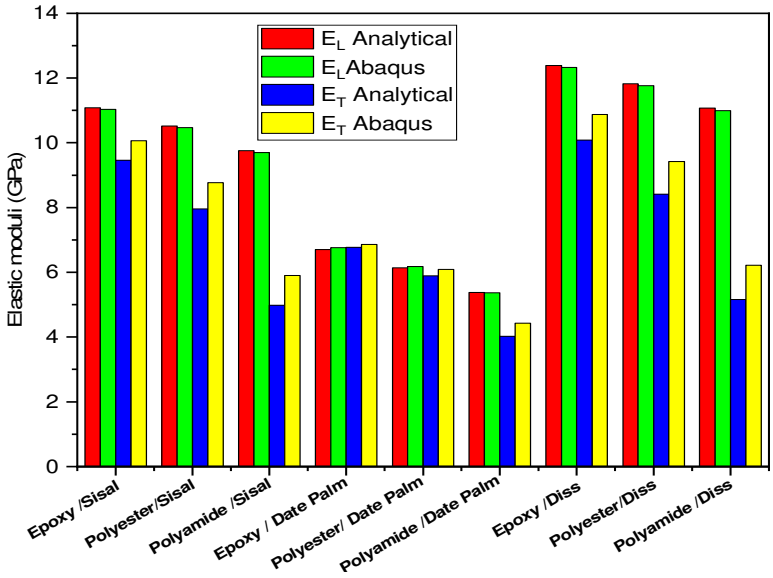


Fig 2. Longitudinal E_L and transverse E_T Young's moduli as a function of the combination of different fibers and matrixes

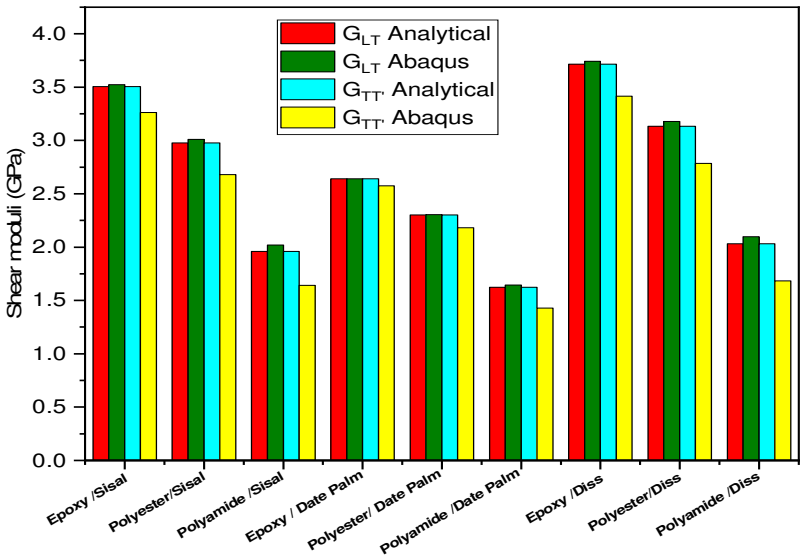


Fig 3. Shear moduli G_{LT} and $G_{TT'}$ as a function of the combination of different fibers and matrixes

Numerical analysis of bending behaviour:

Mechanical tests are an essential tool to access the characteristic properties of materials, including Young's modulus, limit of strength, tenacity and failure resistance [16] . The three-point bending test is a static mechanical test, which allows the measurement of the Young's modulus, the bending strength and the maximum deflection of a structure [17-21]. It determines the deformability of a material on two supports with the application of force at mid-support distance. Numerical simulations of mechanical tests are commonly performed when experimental tests are not available or to avoid a test series by errors [22-26] . In this

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

study, we conduct a numerical simulation analysis of the mechanical bending behavior of bio-sourced composites consisting of polymer matrixes, epoxy, polyester and polyamide combined with reinforcing fibers of sisal, diss and date palm mixed with a volume fraction V_f=0.6. To predict the bending behavior of these composites, numerical simulations were performed on normalized samples dimensioned according to EN ISO 14125; using the ABAQUS code by reproducing the same procedure adapted to the experimental study and with the same dimensions of the specimens. The dimensions of the tested samples are summarized in Table 3. As shown in Fig. 4, each sample is made up of four unidirectional layers of thickness e=0.5 mm, oriented at 0°.

Table 4. Dimensions of the tested samples

Length (mm)	60
Width (mm)	15
Thickness (mm)	2
distance between supports (mm)	40

Simulation of the three-point bending test:

The Fig.5 illustrates the assembly model constituted by the specimen, the punch and the supports. The assembly is associated to the selected axis coordinate system, as well as the different reference points and zones reserved for the application of the boundary conditions. All interactions between the different parts and regions of the sample/supports and sample/punch model have been specified in the interaction module. As shown in Fig.6, the boundary conditions have been defined in such a manner as to reproduce as well as possible the real conditions of the test. In fact, there are three boundary conditions applied to the model, the contact lines of the sample with the supports are blocked in translation along x, y and z (U_x=U_y=U_z=0). The displacements of the punch are locked along y and z (U_y=U_z=0), with the application of a displacement of 10 mm in the x direction (U_x=10 mm), in ordered to simulate the loading. As presented in Fig.7, the mesh was established with 1350 elements of type 4 nodes shell with reduced integration, S4R. For the supports and the punch, a mesh composed of 379 elements of type: discrete rigid element 4 nodes, R3D4 was employed.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

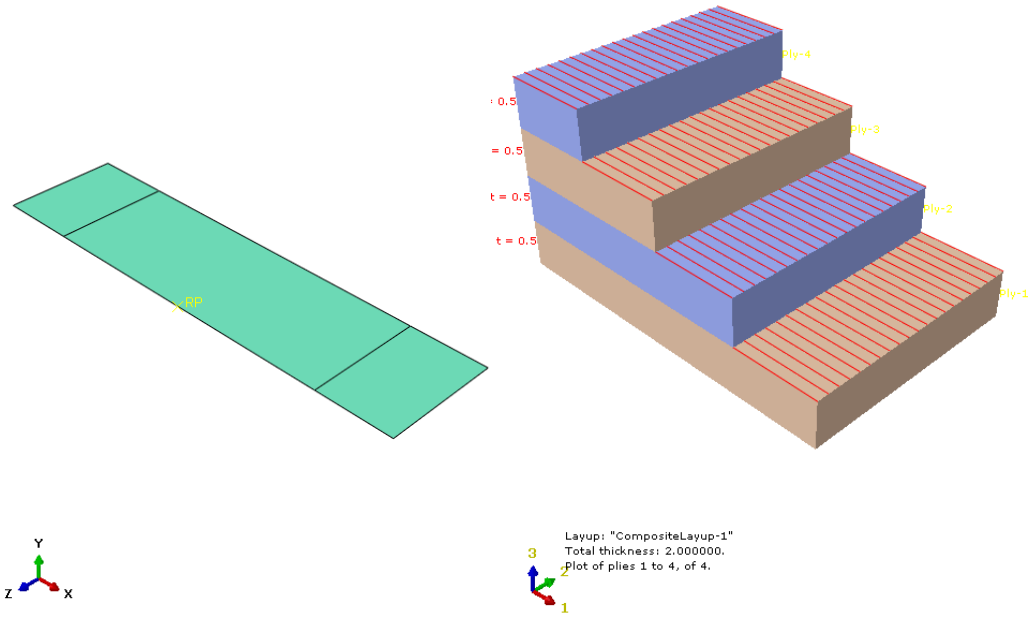


Fig 4. Sample made up of four unidirectional layers of thickness e=0.5 mm, oriented at 0°.

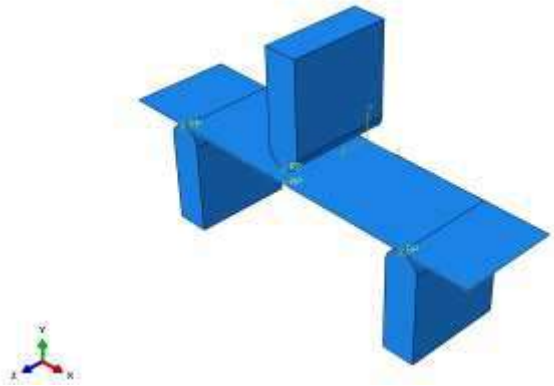


Fig 5. Assembly of the model comprising the sample, the punch and the supports

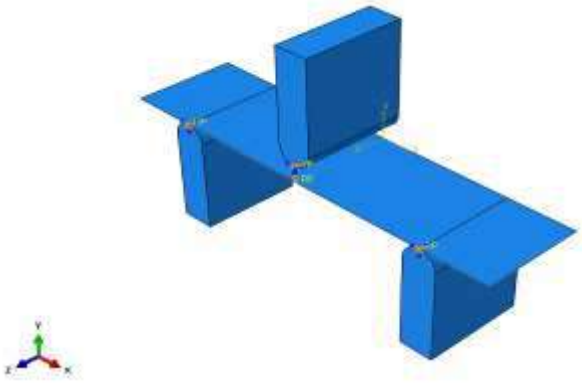


Fig 6. Boundary conditions applied to the model

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

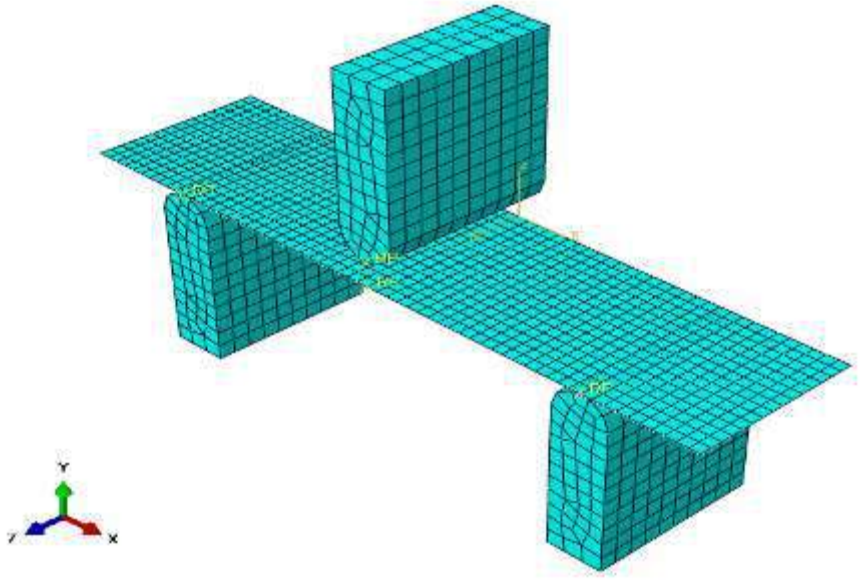


Fig 7. Meshing of the assembly model: sample, punch and the supports

Results and discussion:

For any composite, we have determined the stresses and strains in the most stressed region located in the center of the specimen as shown in Fig.8. Then we plotted the curves that relates the stresses to strains σ=f(ε). From the slope of this linear curve, we deduced the different values of the bending moduli $\mathbf{E_f}$ of the nine bio-sourced composites are shown in Figs.9,8 and 10. We used Origin graph software to plot the curves and define the slopes that define the flexural modulus $\mathbf{E_f}$.

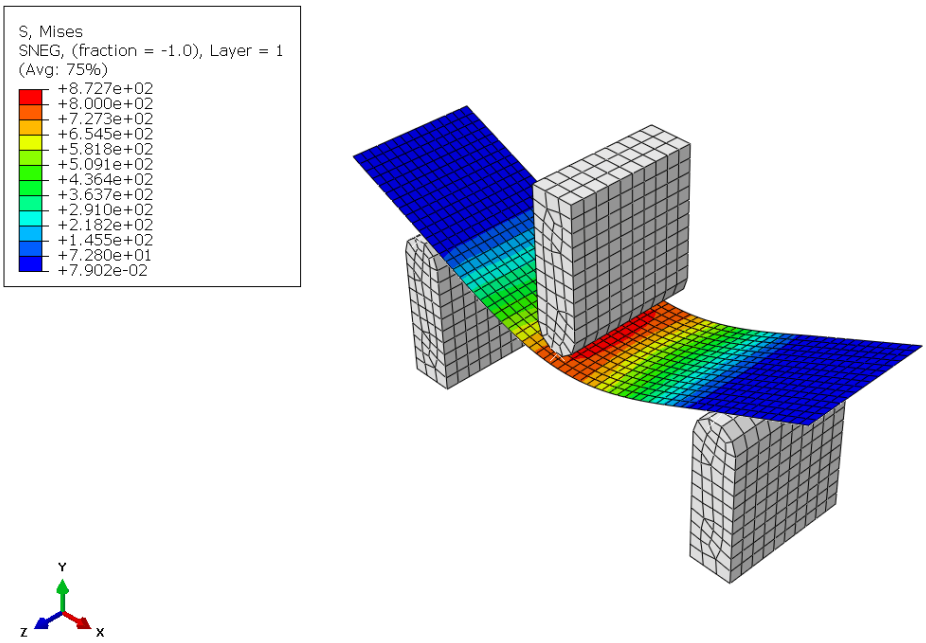


Fig 8. Visualization of the stressed region under three bending loading

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

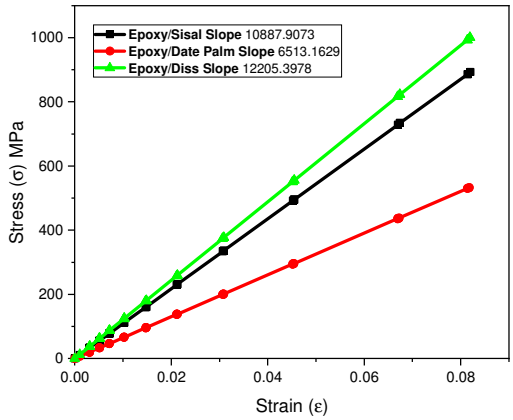


Fig 9. Stress versus strain curve, 3-point bending test : bio-sourced composites of epoxy matrix

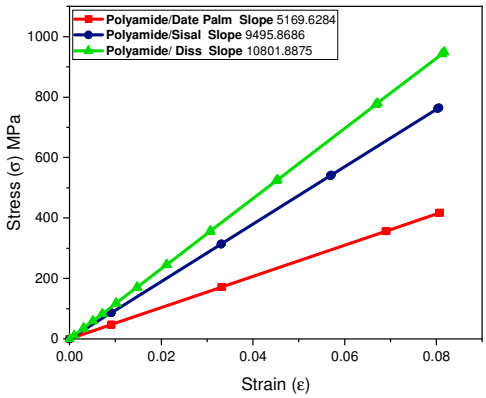


Fig 10. Stress versus strain curve, 3-point bending test : bio-sourced composites of polyamide matrix

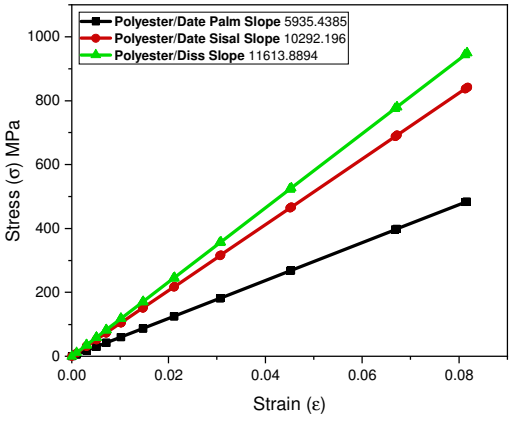


Fig 11. Stress versus strain curve, 3-point bending test : bio-sourced composites of polyester matrix

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

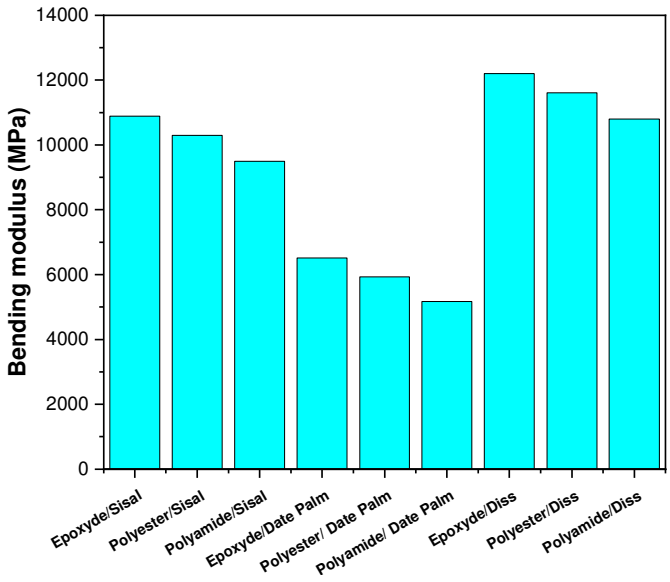


Fig 11. Comparison of the bending modulus values of bio-sourced composites

The Fig.11 depicts the histogram of the bending modulus E_f of the different bio-sourced composites studied. From the analysis of this diagram, it can be deduced that: The composite with the highest bending modulus is the Epoxy/Diss composite with: E_f =12205.3978 MPa. The composite with the lowest bending modulus is the Polyamide/Date Palm with : E_f = 5169.6284 MPa.

Conclusion:

This work contributes to the study of the bending behavior of bio-sourced composites issued from the combination of three types of vegetal fibers (sisal, date palm, diss) with three main polymeric matrix types (epoxy, polyester, polyamide). This investigation allowed to characterize these bio-sourced composites by determining their micromechanical properties by an analytical approach based on the rule of mixing and by a numerical approach using the ABAQUS software. Thereafter, simulations of the three-point bending test were conducted in order to determinate the bending stiffness of these bio-sourced composites.

From this study we have reached the following results:

- The micromechanical properties of the bio-sourced composites, which are computed by homogenization using the mixing rule and by the numerical approach based on ABAQUS software are almost identical for longitudinal Young's modulus E_L and Shear modulus G_{LT}.
- In the cases of the transverse Young's modulus E_T and the shear modulus $G_{TT'}$, the analytical results provided by the mixing rules and numerical values generated by ABAQUS software are not in a complete agreement.
- After combining the bio-sourced composite, the composite with the highest bending modulus is the Epoxy/Diss composite with, E_f =12205.3978 MPa.
- The composite with the lowest bending modulus is the Polyamide/Date Palm with, E_f = 5169.6284 MPa.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

References:

1. Belouadah, Z., et al., *Optimisation Des méthodes D'extraction Et Caractérisation Mécanique De La Fibre Alfa En Vue De Son Application Comme Renfort Des Matériaux Composites.* Journal of Materials, Processes and Environment, 2014. **2**(1): p. 51-57.
2. Bahrami, M., et al., *Characterization of hybrid biocomposite Poly-Butyl-Succinate/Carbon fibers/Flax fibers.* Composites Part B: Engineering, 2021: p. 109033.
3. Maache, M., et al., *Characterization of a novel natural cellulosic fiber from Juncus effusus L.* Carbohydrate polymers, 2017. **171**: p. 163-172.
4. Das, D., et al., *Extraction of xylem fibers from Musa sapientum and characterization.* Fibers and Polymers, 2017. **18**(11): p. 2225-2234.
5. Gomes, A., K. Goda, and J. Ohgi, *Effects of alkali treatment to reinforcement on tensile properties of curaua fiber green composites.* JSME International Journal Series A Solid Mechanics and Material Engineering, 2004. **47**(4): p. 541-546.
6. Ilyas, R., et al., *Mechanical testing of sugar palm fiber reinforced sugar palm biopolymer composites*, in *Advanced Processing, Properties, and Applications of Starch and Other Bio-Based Polymers*2020, Elsevier. p. 89-110.
7. Daoud, H., et al. *Flexural Fatigue of Bio-Based Composites*. in *International Conference Design and Modeling of Mechanical Systems*. 2017. Springer.
8. Assih, J. and I. Ivanova, *Experimental and analytical study of bio-based epoxy composite materials for strengthening reinforced concrete structures.* Science and Engineering of Composite Materials, 2021. **28**(1): p. 335-342.
9. Issasfa, B., et al., *Experimental Study of Mechanical Behaviour of Renewable Fibre Reinforced Composite Materials Type (Cynara Cardunculus L/Polyester).* Revue des Composites et des Matériaux Avancés, 2020. **30**(1).
10. Roylance, D., *Introduction to composite materials.* Department of material science and engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 2000.
11. Chandramohan, D. and K. Marimuthu, *Characterization of natural fibers and their application in bone grafting substitutes.* Acta of Bioengineering & Biomechanics, 2011. **13**(1).
12. BOUHADJILA, Y. and Z. RAHEM, *TRAITEMENT DES FIBRES DE PALMIER DATTIER.* Science, 2019. **39**: p. 331-334.
13. Nouri, M., *Développement d'éléments en biocomposite à base de fibre végétale pour la réhabilitation énergétique des bâtiments*, 2020, École centrale de Nantes.
14. Makhloufi, N., *Simulation numérique de la fissuration des composites par fatigue*, 2012, Batna.
15. Omairey, S.L., P.D. Dunning, and S. Sriramula, *Development of an ABAQUS plugin tool for periodic RVE homogenisation.* Engineering with Computers, 2019. **35**(2): p. 567-577.
16. Lambiase, F., A. Di Ilio, and A. Paoletti, *Joining aluminium alloys with reduced ductility by mechanical clinching.* The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2015. **77**(5-8): p. 1295-1304.
17. Fotouhi, M., et al., *Characterization of composite materials damage under quasi-static three-point bending test using wavelet and fuzzy C-means clustering.* Journal of Composite Materials, 2012. **46**(15): p. 1795-1808.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

18. Fotouhi, M., et al., *Monitoring the initiation and growth of delamination in composite materials using acoustic emission under quasi-static three-point bending test.* Journal of reinforced plastics and composites, 2011. **30**(17): p. 1481-1493.
19. Korte, S., et al., *Static and fatigue fracture mechanics properties of self-compacting concrete using three-point bending tests and wedge-splitting tests.* Construction and Building Materials, 2014. **57**: p. 1-8.
20. Lee, S.-C., et al., *A study on mechanical properties of carbon fiber reinforced plastics by three-point bending testing and transverse static response.* Journal of materials processing technology, 2008. **201**(1-3): p. 761-764.
21. Karahan, M., et al., *Static behavior of three-dimensional ıntegrated core sandwich composites subjected to three-point bending.* Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2013. **32**(9): p. 664-678.
22. Samir, D., B. Wafia, and S. Hamid, *Analyse numérique de la concentration de contraintes dans une plaque composite sollicitée en traction comportant deux trous.* Revue des composites et des matériaux avancés–n, 2016. **147**: p. 163.
24. Deghboudj, S., W. Boukhedena, and H. Satha, *Experimental and finite element analysis of in-plane shear properties of a carbon non-crimp fabrics at macroscopic scale.* Journal of Composite Materials, 2018. **52**(2): p. 235-244.
25. DEGHBOUDJ, S. and W. BOUKHEDENA, *Analytical And Finite Element Studies on Free Vibration of Aluminum Alloy Plate and Control Passive with Damping Orthotropic Patches.* Romanian Journal of Acoustics and Vibration, 2021. **18**(1): p. 26-35.
26. Deghboudj, S., W. Boukhedena, and H. Satha, *Free Vibration Analysis of Symmetric Laminated Composite Thin Rectangular Plate and Passive Control with Attached Patches.* Journal of Failure Analysis and Prevention, 2021: p. 1-12.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Ab initio calculations of structural and electronic properties of tungsten doped rock-salt MgO.

TAYEB HALAIS Wissem
PhD Student, Laboratoire de Physique des Matériaux, Université 8 Mai 1945
Guelma, Algeria, Département des Sciences de la Matière,
e-mail : tayeb.halais782@gmail.com

CHETTIBI Sabah
Professor, Laboratoire de Physique des Matériaux, Université 8 Mai 1945
Guelma, Algeria, Département des Sciences de la Matière,
e-mail : chettibisabah05@yahoo.fr

Abstract:
In this study, we performed a theoretical investigation of structural and electronic properties of undoped MgO and doped tungsten 5d transition metal, at x = 0.125 concentrations using WIEN2K code, based on density functional theory (DFT). Lattice constant (a), bulk modulus (B), and its derivative (B') are calculated with the GGA-PBEsol approximation. The results show that the compound $Mg_{1-x}W_x$ O is stable in the ferromagnetic phase. For the electronic properties, such as band structure and density of states (DOS), the study shows that undoped MgO is a semiconductor with a direct large gap of 4.58 eV. Whereas, when it doped with tungsten the calcul indicate that it is metallic behavior with total magnetic moments equal to 2.233 μβ .

According to our research, we believe that tungsten 5d transition metal doped MgO has prospective applications in power and electrical systems.

Key words: Tungsten, Magnesium Oxide, Density Functional Theory, Electronic properties, structural properties.

Introduction:

Due to the technological revolution of recent years, researchers have resorted to studying materials that are less expensive and available in abundance. Recent advances in concept and computation have made it feasible to expect the structural, electronic, optical, magnetic, elastic, and other properties of a material from the first principle study. Magnesium oxide is one of the alkaline earth metal oxides with broad bandgap insulator behavior and consists of non magnetic properties, it is one of the essential elements of the earth's lower mantle, where pressure can exceed 140 Gpa [1]. Among the applications, magnesium can be employed in catalysis [2], microelectronics [3], and electro-optical devices because of its wide bandgap transparent for visible. It has a rock-salt structure with a space group of $Fm\bar{3}m$ and a lattice constant of 4.213 Å [4]. In the previous literature, there are mostly theoretical and experimental studies of MgO doped with transition metals [5-6]. The results indicated that the

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

impurity states changed it's electronic, and optical properties of this oxide and other similar materials [7-9].

In this work, the essential goal is to investigate the structural and electronic properties of tungsten doped MgO as well as dopant effect.

The outline of this study is as follows: we start with an introduction. In section 2, we describe the calculation details, and in section 3, we discuss the $Mg_{0.875}$ $W_{0.125}$ O structural and electronic properties. Finally arrive at a conclusion.

Materials and methods:

In this study, we use an FP-LAPW+lo a method [10], within the density functional theory (DFT) [11], implemented in WIEN2K code, created by Blaha, Schwartz and their colleagues [12]. This WIEN2K package solves the Kohn and Sham equations in two steps: initialization and the self- consist cycle [13]. The generalized gradient GGA within the parameterization of Perdew-Burke-Ernzerhof PBEsol [14], is used as the exchange-correlation potential [15]. We use the plane wave cut-off parameters RK_{max} = 7, L_{max} = 10, and for Fourier expansion of potential G_{max} =14 in the interstitial region. A model of a 2×2×2 supercell with one Mg atom substituted by one tungsten atoms was constructed; the first Brillouin zone of the supercell is carried with a 10×10×10 k-point using Monkhorst Pack-mesh [16]. The energy cut off was set as -6 Ry for separating core and valence electrons.

Results and discussions:

1. **Structural properties**

The alkaline earth, magnesium oxide crystallizes in the rock-salt (B1) structure, where Mg atoms are situated at (0, 0, 0) and O atoms at (0.5, 0.5, 0.5) positions. We realized structural optimization of total energy as a function of volume in the ferromagnetic and non-magnetic states to determine the equilibrium lattice constants by fitting the empirical Murnaghan's equation of state [17]. The calculated lattice constant a (Å), bulk modulus B (GPa), its pressure derivative (B'), and total energy of MgO and $Mg_{0.875}$ $W_{0.125}$ O are assembled in table1. However, the variation of total energy versus volume for undoped MgO and doped with transition metal (W) is shown in fig.1 and fig.2. This predicts that The $Mg_{0.875}$ $W_{0.125}$ O is more stable in the ferromagnetic (FM) states because its total energy is less than the non-magnetic phases, and the total energy difference between the two-phases FM and NM is equal to 0.023 eV ($\Delta E = \Delta E_{FM} - \Delta E_{NM}$) is positive. From table 1, we can see that W impurities resulting a small increase in the structural parameter due to the difference between the W and Mg ionic radii. There is no results yet that we can compared to our findings of the ternary compound Mg0.875 $W_{0.125}$ O structural parameters.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Table 1. Lattice parameter a, bulk modulus B, its pressure derivative B' and total energy of MgO and $Mg_{0.875}$ $W_{0.125}$ O.

$Mg_{0.875}$ TM $_{0.125}$ O	**Lattice constant a (Å)**		**Bulk modulus B (GPa)**		**B'**	**Energy (Ry)**
MgO	4.220		156.570		4.158	-550.088
$Mg_{0.875}$ $W_{0.125}$ O	FM	NM	FM	NM	4.265	
	4.283	4.2703	156.212	163.438		-36323.146
Other calculation MgO [1]	4.165		171		4.290	/

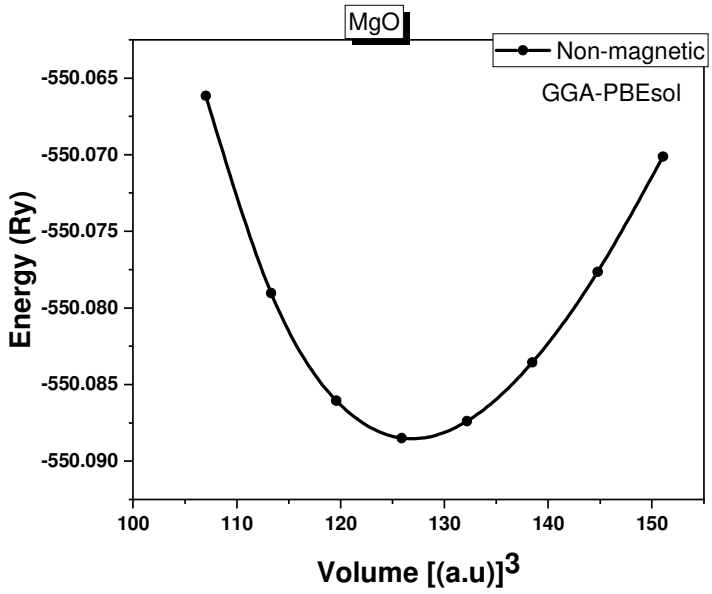


Fig 1. Variation of total energy versus volume of MgO versus in non-magnetic phase and the rock-salt structure.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

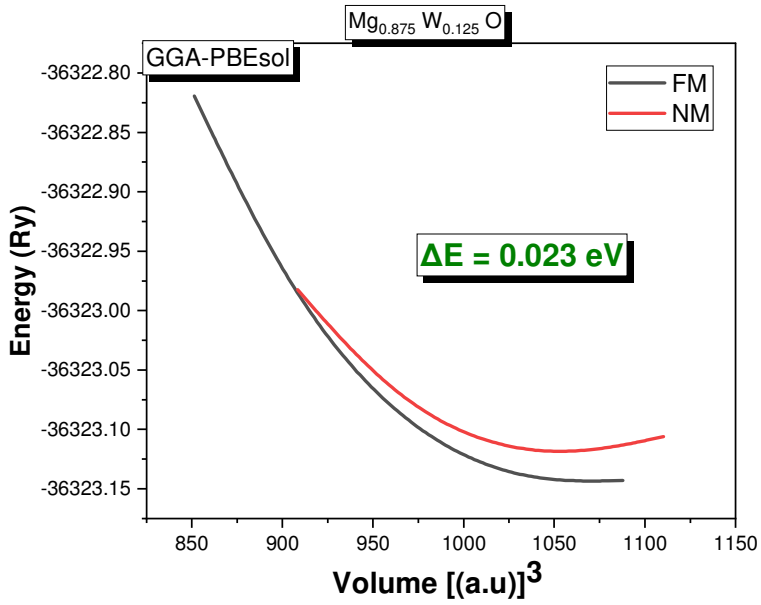


Fig 2. Variation of total energy volume of $Mg_{0.875}$ $W_{0.125}$ O in non-magnetic (NM) phase and ferromagnetic phase (FM) in the rock-salt structure.

2. Electronic properties

The host compound magnesium oxide is doped with a 5d transition metal atom in this work. We created a Supercell by doubling the initial basic cubic cell of MgO, as shown in fig 3A, MgO oxide exhibits a direct band-gap at gamma point symmetry in Fermi level equal to 4.58 eV, consistent with the previous results of other band structure studies [18], as conformed by total and partial density of states (DOS) see fig 4A. The valence band is dominated mainly by O-2p states and partially by Mg-2p states, as well as the conduction band is dominated by Mg-3s and O-2p states. Table 2 illustrates the results of band gap energies Eg and other theoretical and experimental values. The band structure of ternary compound is represented in fig 3B and 3C, When W impurity doped MgO, we can observe that the band crosses the Fermi level for both spin channels. As a result of the octahedron crystal field, the d states of transition atom W split into t2g and eg states. The total and partial DOS reveal that the valence band DOS from -9.0 to -5 eV originates from O-2p states for both spin channels. Whereas the DOS from – 2 to 2 eV are mostly attributed to the d-t_{eg} W states for the two spin directions fig 4B. The fermi level traverses a number of states that it previously occupied with electrons. On observing that the 5d W disperse at Fermi level and transfer the wide bandgap semiconductor behavior to a metallic character. Therefore, the calculated results of the magnetic moments per W atom and local magnetic moment of each constitute for $Mg_{0.875}$ $W_{0.125}$ O compound indicated that the impurity atom d states play an important role to generated magnetism in the investigated compound. These results are listed in table 3.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Table 2. The calculated values of the band gap for $Mg_{0.875}$ $W_{0.125}$ O obtained using GGA-PBEsol

Compound	Behavior	Eg (eV)	Experimental
MgO	semiconductor	4.588	7.8 [18]
$Mg_{0.875}$ $W_{0.125}$ O	metal	/	/

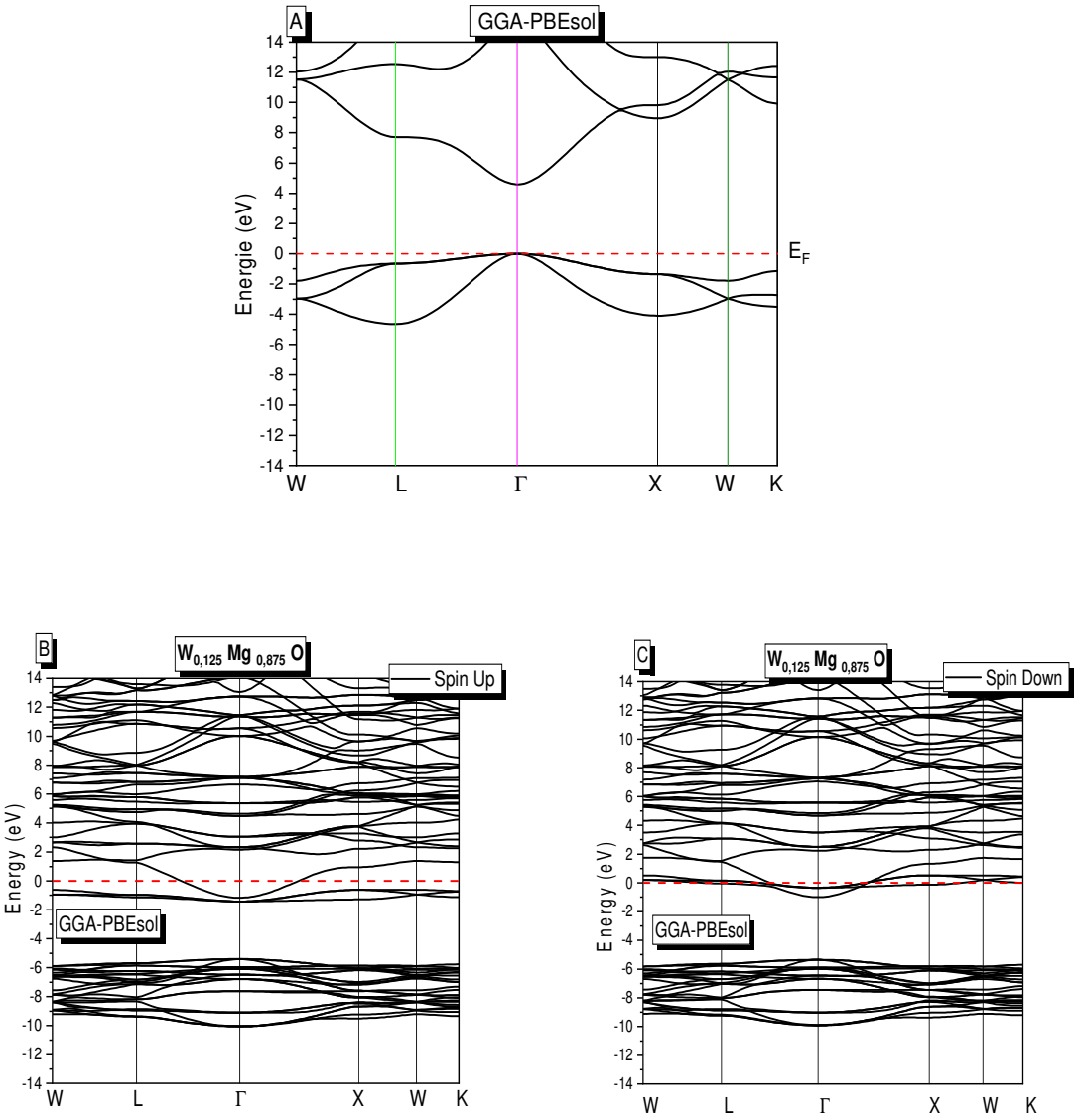


Fig 3. The electronic band structure in the cubic rock salt phase of MgO and $Mg_{0.875}$ $W_{0.125}$ O at x = 0.125 concentration for: (A) undoped MgO (B) spin up (C) spin down calculated using GGA-PBEsol

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

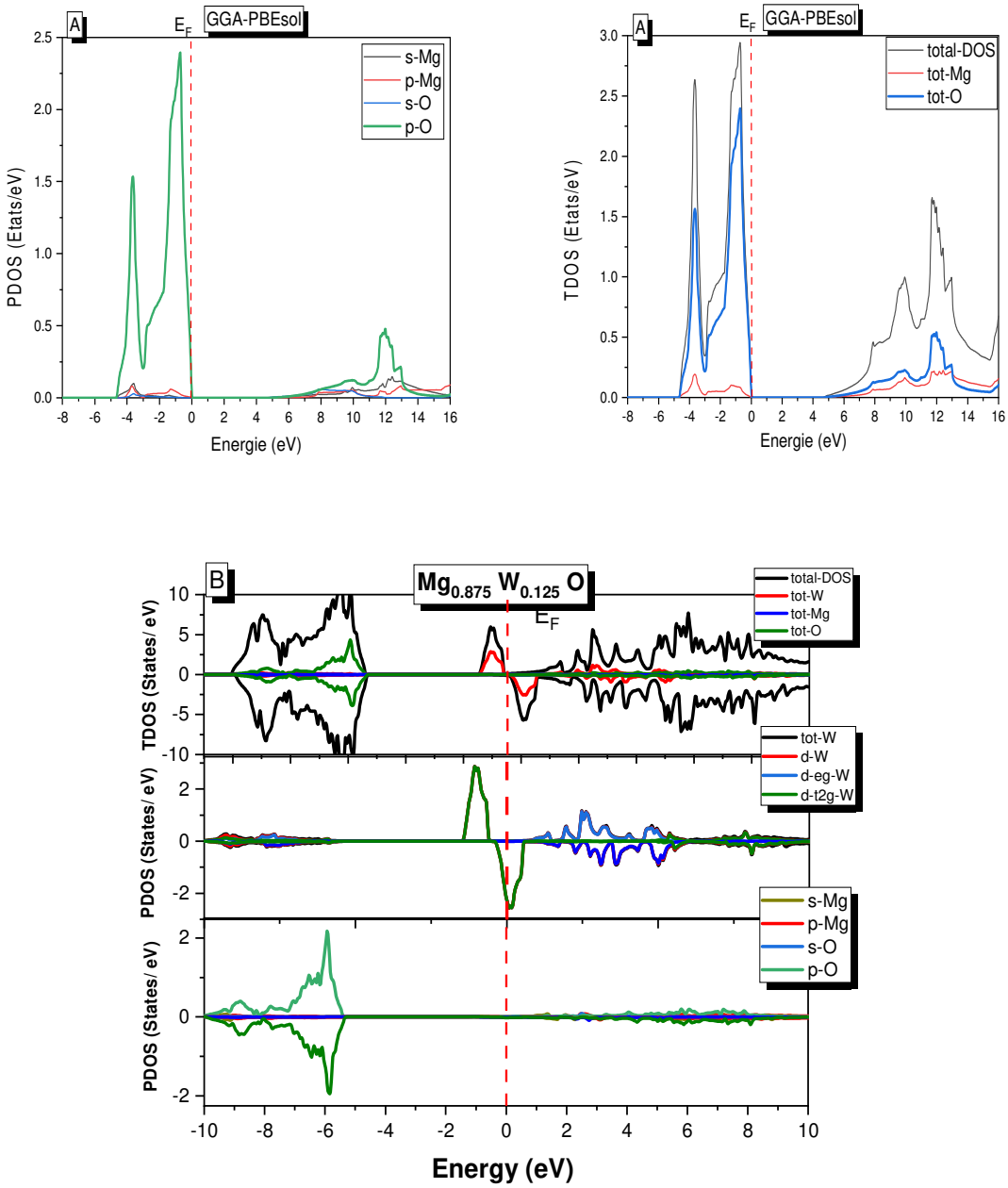


Fig 4. The total and partial densities of states for undoped and doped MgO: (A) pure MgO (B) $Mg_{0.875}$ $W_{0.125}$ O using GGA-PBE sol

Table 3. Total magnetic moments per W atom and local magnetic moment of each constitute of $Mg_{0.875}$ $W_{0.125}$ O using GGA-PBEsol approximation

Compound	Total (μ_b)	W (μ_b)	Mg (μ_b)	O (μ_b)	Interstitial (μ_b)
$Mg_{0.875}$ $W_{0.125}$ O	2.23377	1.18550	0.00227	0.04926	0.74754

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Conclusion:

In summary, by first-principles methods, the structural and electronic properties are calculated, using spin-polarized density functional theory of 5d transition metal atom W doped MgO at 12.5 concentration. The supercell was found to be stable in the ferromagnetic phase. The study of the band structure and the density of states exhibit the metallic behavior at the Fermi level in both directions of spin. The magnetism comes from the 5d electron of TM atom tungsten and a small contribution from Mg and O in the studied compound. In the future, these results need to be investigate theoretically, using various approaches, as well as experimentally.

References:

[1] Baltache, H., Khenata, R., Sahnoun, M., Driz, M., Abbar, B., & Bouhafs, B. (2004). Full potential calculation of structural, electronic and elastic properties of alkaline earth oxides MgO, CaO and SrO. *Physica B: Condensed Matter*, *344*(1-4), 334-342.

[2] **Chettibi, S., Benguedouar, Y., & Keghouche, N**. (2009). The metal-support interaction in the oxide supported nickel nanoparticles synthesized by radiolysis. *Physics Procedia*, *2*(3), 707-712.

[3] **Huang, N., Liu, H., Hao, H., Yao, Z., Cao, M., & Xie, J**. (2019). Energy storage properties of MgO-doped 0.5 Bi0· 5Na0· 5TiO3-0.5 SrTiO3 ceramics. *Ceramics International*, *45*(12), 14921-14927.

[4] **Fei, Y.** (1999). Effects of temperature and composition on the bulk modulus of (Mg, Fe) O. *American Mineralogist*, *84*(3), 272-276.

[5] **Shi, L. J**. (2010). First-principles prediction of the magnetism of 3d transition-metal-doped Rocksalt MgO. *Physics Letters A*, *374*(10), 1292-1296.

[6] **Jalili, S., & Majidi, R**. (2008). The effect of impurities on the electronic properties of MgO. *Physica B: Condensed Matter*, *403*(19-20), 3522-3526.

[7] **Gous, M. H., Meddour, A., & Bourouis, C**. (2017). First principles study of structural, electronic, magnetic and elastic properties of Mg0. 75TM0. 25S (TM= Mn, Fe, Co, Ni). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *422*, 271-279.

[8] Amraoui, R., Doghmane, M., Chettibi, S., & Laefer, D. F. (2017). The electronic structure and optical properties of rutile TiO2 co-doped with nickel and cerium. *Chinese journal of physics*, *55*(6), 2393-2399.

[9] **Wu, P., Cao, G., Tang, F., & Huang, M**. (2014). Electronic and magnetic properties of transition metal doped MgO sheet: a density-functional study. *Computational materials science*, *86*, 180-185.

[10] **Blaha, P., Schwarz, K., Sorantin, P., & Trickey, S. B.** (1990). Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems. *Computer physics communications*, *59*(2), 399-415.

[11] **Engel, E., & Dreizler, R. M.** (2013). *Density functional theory* (p. 65). Springer-Verlag Berlin An.

[12] **Schwarz, K., & Blaha, P.** (2003). Solid state calculations using WIEN2k. *Computational Materials Science*, *28*(2), 259-273.

[13] **N. Mehtougui, Y.Sefir**, (2021) The Half-Metallicity study of Heusler alloys Zr2IrZ (Z =Al, Ga), Algerian Journal of Engineering, Architecture and Urbanism 216-222.

[14] **Terentjev, A. V., Constantin, L. A., & Pitarke, J. M**. (2018). Dispersion-corrected PBEsol exchange-correlation functional. *Physical review B*, *98*(21), 214108.

[15] **S. DAHO , M. AMERI, S. DJABALLAH**, (2021) First-Principles Calculations (FP-LMTO) on Structural and Electronic Properties of compounds from groups III-V, Algerian Journal of Engineering, Architecture and Urbanism, 346-351

[16] **Wang, Y., Wisesa, P., Balasubramanian, A., Dwaraknath, S., & Mueller**, T. (2021). Rapid generation of optimal generalized Monkhorst-Pack grids. *Computational Materials Science*, *187*, 110100

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

[17] **Murnaghan, F. D.** (1944). The compressibility of media under extreme pressures. *Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America*, *30*(9), 244.
[18] **Taib, M. F. M., Samat, M. H., Demon, S. Z. N., Hussin, N. H., Hassan, O. H., Yahya, M. Z. A., & Ali, A. M. M.** (2020). First-Principles Study on the Doping Effects of La on the Structural, Electronic and Optical Properties of MgO. *International Journal of Nanoelectronics & Materials*, *13*.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

ELIMINATION OF ETHYL VIOLET BY ADSORPTION ON A NATURAL SUPPORT IN AQUEOUS MEDIUM

Ibtissem. Bousnoubra,
Département de Chimie. Faculté des Sciences. Université Ferhat Abbas. Setif1. E-mail : ibtissem.bousnoubra@gmail.com.

Soumia.Fassi
Département de Chimie. Faculté des Sciences exactes.
Université les fréres Mentouri. Constantine1.

A. Lababsa
Département de Chimie. Faculté des Sciences. Université Ferhat Abbas. Setif1.

Abstract:

The purpose of this study was to evaluate and test the effectiveness of a non-destructive technique (adsorption on a natural support which is tea waste) in the process of removing a cationic dye in an aqueous medium: ethyl violet. The results obtained during this study showed, in general, that the adsorption of ethyl violet on the support is important where it led to a contact time equal to 60 minutes, to reach equilibrium. Afterwards. It is noted that for the experimental conditions used: [EV] = 10 ppm, T = 22 ° C and [Adsorbent] = 0.1g / 100ml, the contact time which is 60 min corresponds to an almost total elimination of the colorant, or. 95%. However, this contact time can vary with the dye concentration. The influence of various parameters, such as the initial dye concentration, the mass of the support, the pH, the agitation and the temperature, has been studied in order to improve and better understand the adsorption process which is characterized essentially by the texture of the supports, by the capacity and by the kinetics of retention.
In addition, the adsorption isotherms are represented by the linear model of Langmuir, compared to those of Freundlich, Elovich and Temkin.

Key words: Ethyl violet, Adsorption, tea waste, kinetic study.

Introduction:

Beaucoup de contaminants sont tellement toxiques qu'ils peuvent causer des problèmes de santé chez l'homme et d'environnement , l'un de ces contaminants , ce sont les colorants, une fois dissout dans l'eau, ils seront parfois difficiles à traiter car la grande majorité des colorants ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradables **[Khalfaoui *et al.*,1995]** et qui posent des difficultés technologiques spécifiques.

Pour résoudre ce problème, l'eau contaminée doit être traitée et réutilisée. Le traitement de l'eau est basé sur divers procédés physiques (décantation, filtration, adsorption), ou chimique (oxydation chimique, l'ozonation), ou par voie biologique. Bien que les traitements biologiques soient massivement employés, ils restent impuissants devant certains composés toxiques et difficilement dégradables **[Seraghni., 2016].**

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Parmi les procèdes de traitement des rejets liquides, l'adsorption reste une technique plus favorable pour l'élimination des colorants et devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation **[Ahmed *et* Dhedan.,2012].**

Le principe de traitement par adsorption c'est de fixer le colorant (adsorbat) sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Généralement, tous les matériaux sont des adsorbants mais seuls ceux possédant d'importantes capacités d'adsorption sont intéressants pour des applications industrielles. Cette capacité d'adsorption est en partie liée à la structure interne du matériau et les adsorbants intéressants possèdent un réseau poreux très développé et une grande surface spécifique. **[Djourdem., 2009]**. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, tourbe, biomasses, bio polymères, résidus agricoles, sous-produits industriels…) pouvant être utilisés dans des procédés de décoloration des eaux.

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'élimination d'un colorant cationique qui est l'éthyle violet (colorant synthétique) par une adsorption sur un support naturel qui est le déchet de thé. L'influence de divers paramètres sur ce mode d'élimination du colorant, sera envisagée. Il s'agit des effets de concentration, de pH, de la vitesse d'agitation, de température et de la masse de support.

Matériels and méthodes:

Les solutions mères en Etyhle vioelet de concentration de 100 ppm, ont été préparées par dissolution respective de leur sel dans l'eau bidistillé à l'obscurité et sous agitation magnétique pour faciliter la dissolution. La structure de l'Ethyle Violet est représentée en (Fig. 1).

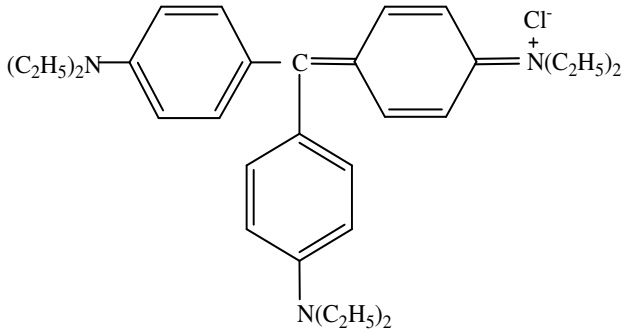


Fig. 1. Structure du Bromocrésol pourpre.

1-Le support naturel (déchets de thé) :

Les déchets de thé utilisés dans ce travail, sont obtenus à partir d'un thé vert d'origine commercial. Les feuilles de thé sont lavées à l'eau bouillante plusieurs fois jusqu'à disparition de la couleur de l'eau de lavage. Elles sont mise à sécher à l'air libre pendant 24 heures puis à l'étuve à 70°C jusqu'au poids constant. Le résidu sec est ensuite broyé au mortier et tamisé ; la fraction « intermédiaire » est conservée au dessiccateur pour les essais d'adsorption

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)



Fig.2 . déchets de thé en poudre

2- Méthodes de caractérisation de catalyseur solide

a- Point de charge nulle pH $_{PZC}$

Le point de charge nulle pH_{PZC}c'est le paramètre correspondant au pH pour lequel lasurface du solide présente une charge nulle.

Pour déterminer le pH_{PZC} on met 25ml de solution de l'eau distillé dans erlenmeyers et d'ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition d'une solution de NaOH ou HCl 0,1 M, dans chaque erlenmeyer nous ajoutons 25 mg de déchet de thé, avec agitation constante, à température ambiante, pendant 24 h, pour déterminer le pH final.

Le pH_{PZC} est le point ou la courbe (pH final – pH initial) en fonction de pH initialintercepte l'axe des abscisses **[kumar *et* Smail., 2011].** Il est de **6.5**, ainsi pour des pH inférieurs à **6.5** la surface est chargée positivement. Alors que, pour des pH supérieurs à 6.5 la surface est chargée négativement **(Fig. 3)**.

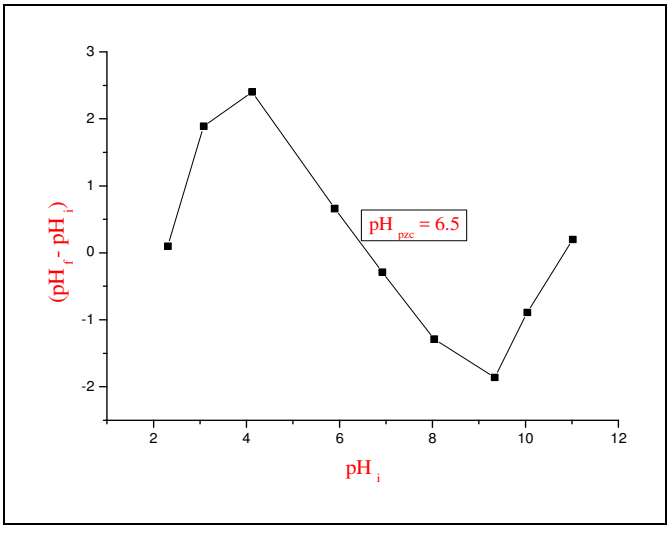


Fig.3. Détermination du point de charge nulle du support naturel.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

3-Dispositifs expérimentaux

a- Essais d'adsorption

Les expériences se sont déroulées en "batch méthod" (dans un erlenmeyer simple de 250 ml), à température ambiante (22 ± 2°C) et sous une agitation magnétique (500 tours/min). Le contrôle de la température a été effectué par simple lecture au thermomètre.

Par ailleurs pour assurer une bonne dispersion des particules solides de l'adsorbant,nous avons adopté la valeur de 1g/L (ou 0,1g/100ml) pour le rapport solide/liquide**.**

b- Processus d'adsorption

En adsorption, le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

- La préparation des solutions en colorant.
- l'introduction de support, le déchet de thé dans les différents erlenmeyers.
- La mise en agitation (500 tour/min) à température ambiante.
- Les prélèvements effectués aux temps de réactions requis à l'aide de seringue et filtrée sur des membranes (Millipore HA 0,45µm) permettant la séparation des phases solides et liquides.
- L'analyse du filtrat par spectrophotomètre UV/visible.

L'évolution spectrale et les mesures de la D.O des Solutions du colorant, à différents temps de réaction ont été suivies par spectromètre UV de type " Helios α- Unicam spectronic".

Résultats et discussions:

1- Etude Spectrale UV- Visible de l'éthyle violet et influence du pH

La **Fig.4** représente le spectre de l'éthyle violet obtenu à pH naturel et en milieu dilué (10^{-5} M). Elle montre l'existence de quatre bandes d'intensité variable. La bande la plus intense est située à 596 nm et possède un coefficient d'absorption molaire ε de l'ordre de 93000 $l.mol^{-1}.cm^{-1}$. Les trois autres bandes qui sont moins intenses sont respectivement localisées à 308 nm, 252 nm et 208 nm.

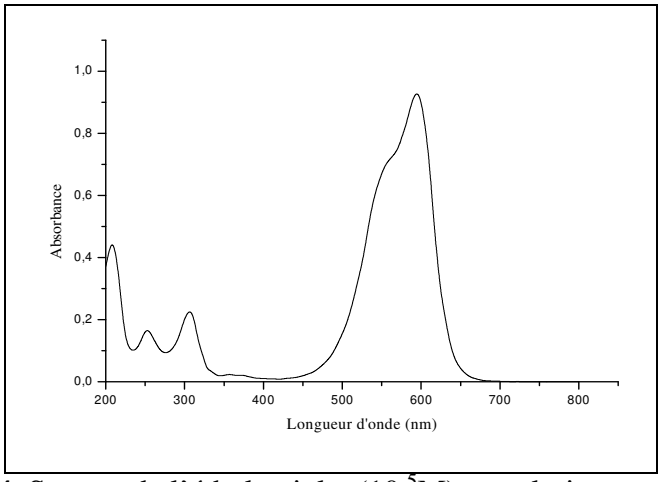


Fig. 4. Spectre de l'éthyle violet (10^{-5}M) en solution aqueuse.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Le pH influe sur le comportement d'éthyle violet, principalement en milieu acide (pH < 4,5), où l'on a observé de visu, un changement de couleur de la solution, virant ainsi du violet au jaune (pH = 0,66) en passant par le vert (pH = 1,25) et le bleu (pH = 2,5).

En ce milieu acide (pH = 1,98) nous avons constaté un élargissement et un déplacement de la bande la plus intense du spectre de 596 nm à 636 nm et une diminution relativement importante du coefficient d'absorption. **(Fig.5).**

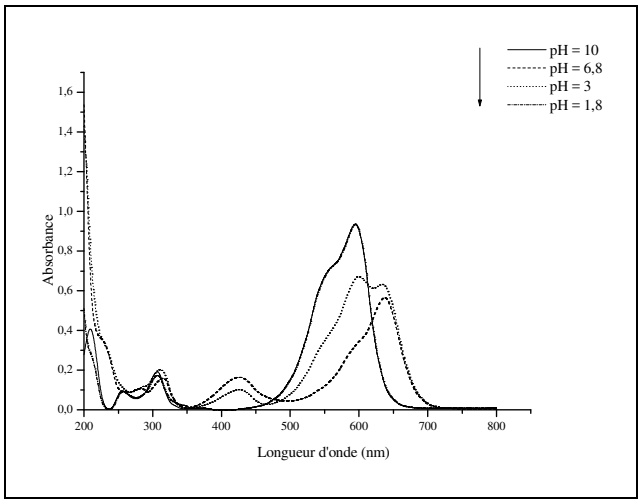


Fig.5. Evolution du spectre UV-Visible de l'éthyle violet (10^{-5}M) à différentes valeurs du pH.

2- Étude du temps de contact

L'étude de l'adsorption de l'EV en poudre sur les déchets de thé, implique de toute évidencela détermination du temps de contact qui correspond à un état de saturation du support par le substrat. Elle consiste à mettre en contact,10 mg/L de l'éthyle violet avec 1 g/L de poudre des déchets de thé jusqu'à ce que cet état soit atteint. L'analyse par spectrophotomètre UV/Visible permettra de déterminer les concentrations résiduelles du substrat pour le support (déchets de thé), lors des prélèvements effectués, à différents temps de réaction. Ainsi la détermination du temps d'équilibre du colorant pour ce support , a permis l'établissement des isothermes d'adsorption qui sont essentielles pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption devant se produire en mono ou multicouches. D'autres facteurs tels que la concentration initiale, la température et l'effet de sel peuvent influencer le processus d'adsorption.

Les résultats obtenus à l'issue de cette expériences ont montré que le temps de contact obtenu est de 60 minutes et correspond aussi à une élimination presque quasi-totale du colorant : 95% **(Fig.6).**

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

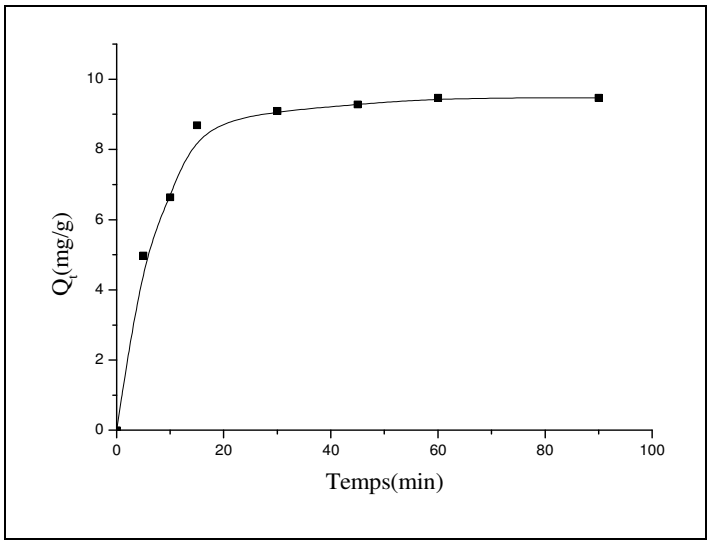


Fig.6. Cinétique d'adsorption de l'éthyle Violet sur les déchets de thé, [EV] =10 mg. L^{-1}; *r* = 1g/l ; T° = 22°C ; V_{ag} = 500 tours/min; pH libre.

3- Influence des paramètres sur l'adsorption

3.1- Influence de la concentration initiale

D'après les résultats de la **Fig.7,** on remarque que l'augmentation de la concentration initiale en substrat, entraîne une augmentation de sa quantité adsorbée pour une même masse de déchets de thé. Dans ce cas, les résultats obtenus semblent indiquer que si la concentration de l'éthyle violet dans la solution est élevée, il y aura en conséquence plus de molécules qui vont diffuser vers la surface des sites des particules du support que par conséquent la rétention devient plus importante. Des résultats similaires ont également été observés par **[Tsai *et al.*, (2005)].**

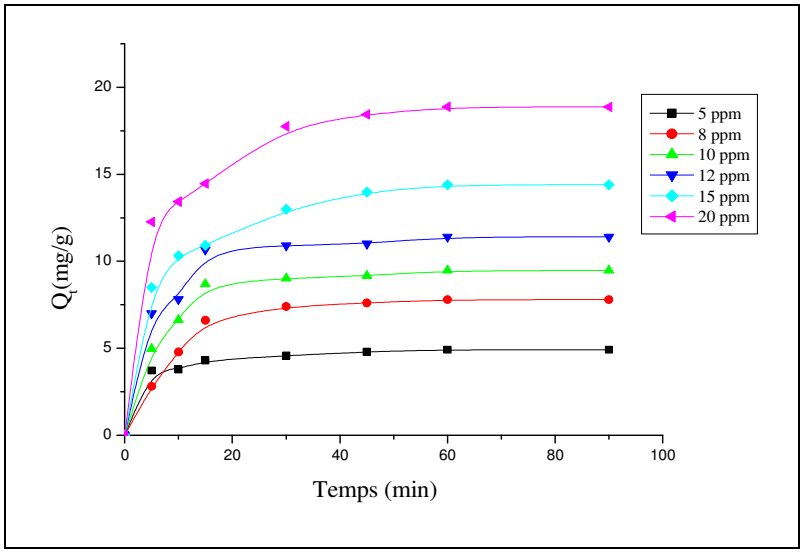


Fig.7. Influence de la concentration initiale de l'éthyle Violet sur sa rétention en D.T.P, *r*= 1g/l, T° = 22°C ; V_{ag} = 500 tours/min ; pH libre.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

3.2- Influence de la vitesse d'agitation (V_{ag})

Les résultats de la variation de la vitesse d'agitation sur la rétention de l'éthyle violet par l'adsorbant sont représentés sur la **Fig. 8**. D'après les courbes obtenues, on remarque que la capacité de rétention du colorant augmente légèrement avec la vitesse d'agitation.
Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que l'augmentation de la vitesse d'agitation favorise la probabilité de contact du substrat avec le support et par la diminution de l'épaisseur de couche de limite autour des particules d'adsorbants en raison d'augmentation du degré "of mixing".**[Weber *et* Digiano., 1996]** Ce favorise ainsi le processus d'adsorption. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Ho et Chiang**[Ho *et* Chiang., 2001]** pour l'adsorption des colorants sur de l'argile activé.

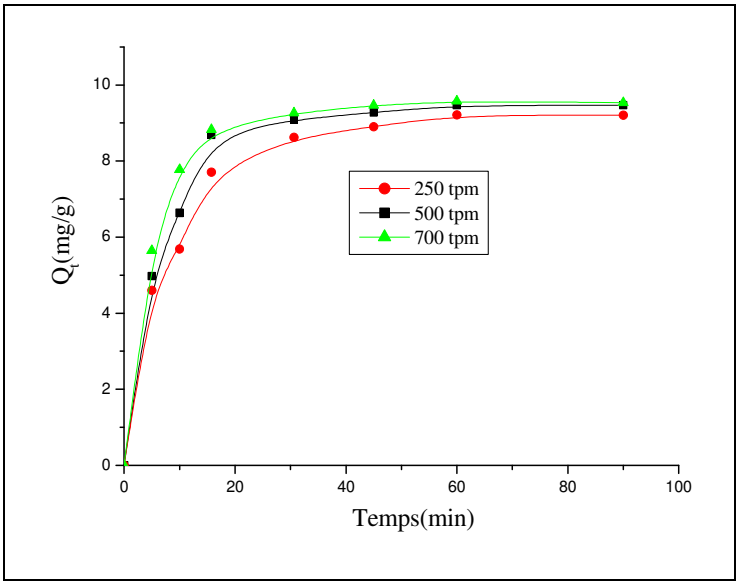


Fig.8 . Influence de la vitesse d'agitation sur la rétention de l'éthyle violet par les déchets de thé ; [EV] = 10 mg. L^{-1} ; *r* = 1g/l ; T° = 22°C ; V_{ag} = 500 tours/min ; pH=libre.

3.3- Influence du pH

L'étude de l'influence du pH va se limiter en milieu basique, milieu qui n'a engendré aucune modification sur le spectre d'absorption de l'éthyle violet et donc aucun changement de structure du colorant. L'influence de ce paramètre a été étudiée expérimentalement, en ajustant les solutions aux valeurs désirées du pH par NaOH tout en gardant constante la concentration en substrat (10 ppm).**[Abdessemed., 2009].**

Les résultats obtenus sont représentés sur la **Fig.9,** ont montré que, l'élévation du pH du milieu provoque une simple augmentation de la quantité adsorbée de l'éthyle violet. Cette augmentation dans la capacité d'adsorption peut être expliquée par l'augmentation des sites négativement chargés à la surface du support en raison de la perte des H^+ de cette surface vers le milieu Eq (III.2), ce qui permet l'adsorption d'autre molécules du colorant cationique dans ces sites**, [Dogan *et* alkan., 2003] ; [Ko *et al*., 2003] ; [Ghosh *et* Bhattacharyya., 2002].**

Adsorbant–OH → adsorbant–O^- +H^+ (pH basique) **(1)**

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

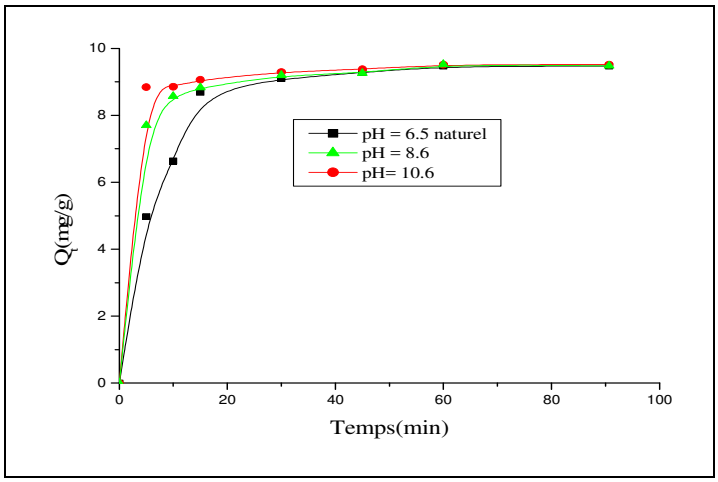


Fig.9 . Influence du pH sur la rétention de l'éthyle violet par les déchets de thé ; [EV] = 10 mg. L^{-1} ; *r* = 1g/l ; T° = 22°C ; V_{ag} = 500 tours/min

3. 4-Influence de la température

La **Fig. 10** représente l'influence de la température sur l'adsorption de ce colorant. Des expériences sont effectuées pour des valeurs de températures égales à 22°C, 30°C. Les résultats expérimentaux obtenus, nous permettent d'expliquer l'impact de cet effet sur le processus d'adsorption des déchets de thé en fonction du temps. Une augmentation de ce paramètre, a conduit à une amélioration sensible de la capacité d'adsorption ou les valeurs obtenues pour une agitation de 60 minutes sont de l'ordre : 16.31 mg/g à T=22°C et 23.46 mg/g à T=30°C. Ce résultat pourrait être attribué à une augmentation de l'activité de surface, facilitant ainsi la fixation de la molécule de colorant via une liaison chimique. Donc, il est intéressant de noter que l'apport du chauffage joue un rôle important dans la cinétique de rétention de ce colorant, indépendamment de leur affinité pour ce support. Ce qui pourrait indiquer un processus de chimisorption du L'EV sur le support utilisé **[Bellir *et al.*, 2005]**.

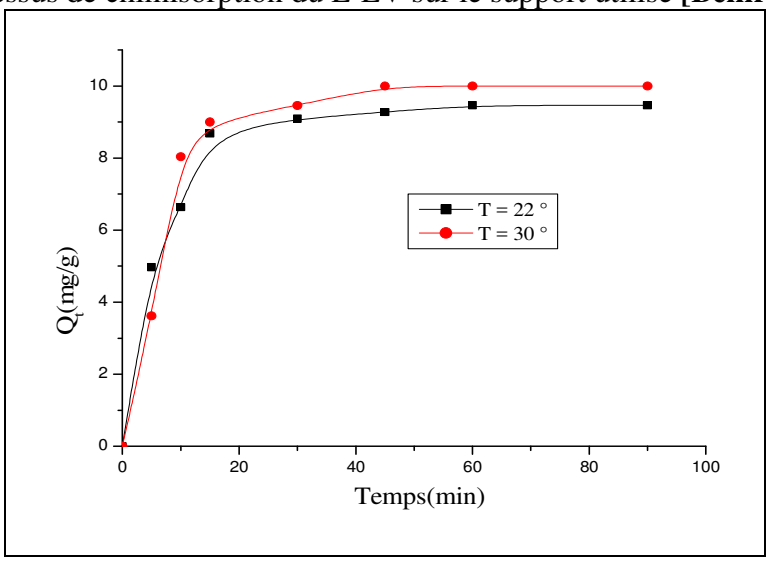


Fig.10 . Influence de la température sur la rétention de l'éthyle violet par les déchets de thé ; [EV] = 10 mg. L^{-1} ; *r* = 1g/l ; T° = 22°C ; V_{ag} = 500 tours/min ; pH libre

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

4- Etude des isothermes d'adsorptions

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. Il est donc indispensable, dans notre étude, de les déterminer pour le support utilisé.

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant dans une partie de ce chapitre, nous nous intéresserons aux modèles de Langmuir, Freundlich, ElovichetTemkin. Ceci a conduit donc à la détermination de certains paramètres utiles.

4.1-Isotherme de Langmuir

Dans le cas d'une adsorption en monocouche, à l'équilibre nous avons la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_m a C_e}{1 + a C_e} \quad \textbf{(2)}$$

Où :

C_e : concentration à l'équilibre ($mg.L^{-1}$).

q_e: quantité adsorbée à l'équilibre ($mg.g^{-1}$).

q_{max} : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption ($mg.g^{-1}$).

a: constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température ($L.mg^{-1}$).

Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m a C_e} + \frac{1}{q_m} \quad \textbf{(3)}$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous obtenons une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer q_{max} et a. La représentation graphique de l'isotherme de Langmuir linéarisée est présentée sur la **Fig.11.**

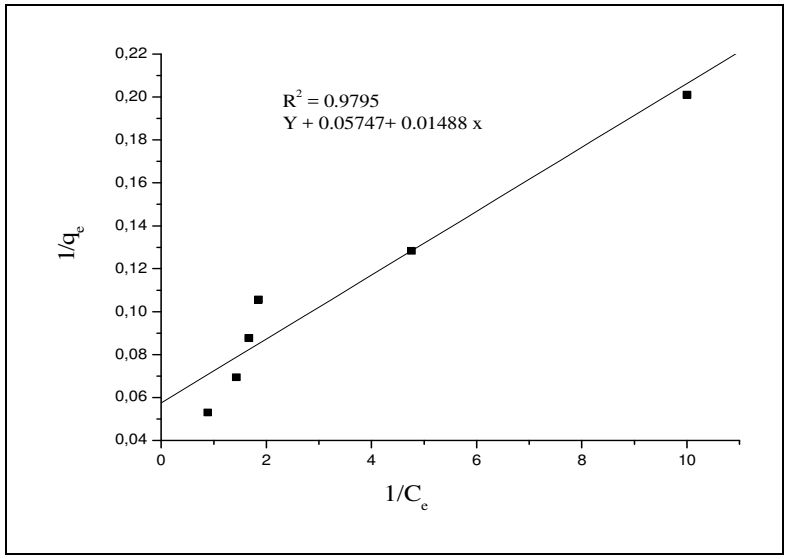


Fig.11. Modèle linéaire de Langmuir pour l'éthyle violet sur le D.T.P
T° = 22°C ; r = 1g/l ; pH libre ; V_{ag} = 500 tours/min.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Ce modèle a permis la détermination de la capacité maximale (q_{max}) avec un bon coefficient de corrélation R^2(0,9795). Nous avons ainsi obtenu une valeur identique à celle acquise expérimentalement. Ceci montre que l'adsorption de colorant s'effectue en monocouche). Néanmoins, ce modèle est considéré comme un modèle idéal au regard de la texture du support **(Fig.11).**

4.2- Isotherme de Freundlich

Ce modèle établit une relation entre la quantité de soluté adsorbée et la quantité restante en phase liquide, cette équation est basée sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption, elle s'exprime par la relation suivante :

$$q_e = k_f . C^{1/n}_e \quad \textbf{(4)}$$

Linéarisable en :

$$Lnq_e = Ln\, k_f + \frac{1}{n} LnC_e \quad \textbf{(5)}$$

Où
q_e : la quantité de l'éthyle violet adsorbée par masse d'unité de D.T.P ($mg.g^{-1}$).
k_f: Constante de la relation de Freundlich.
n : Coefficient de l'équation de Freundlich.
Les résultats obtenus sont présentés sur la **Fig.12.**

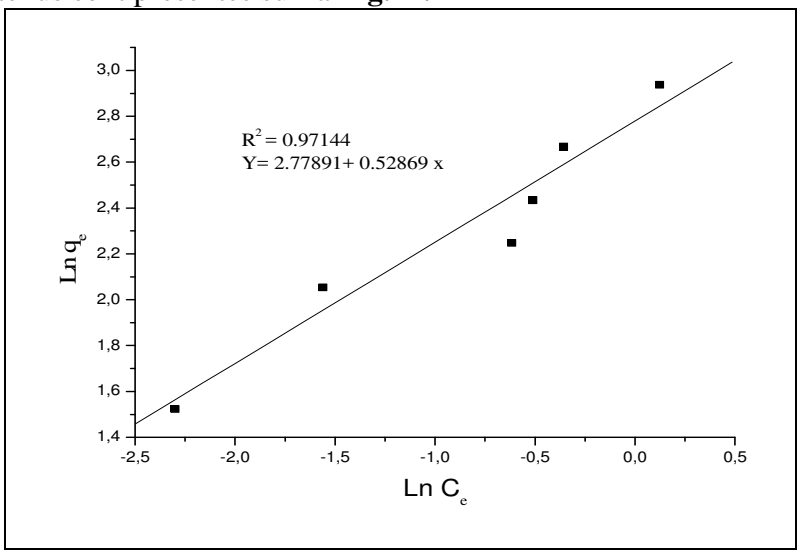


Fig.12. Modèle linéaire de Freundlich pour l'éthyle violet sur le D.T.P
T° = 22°C ; r = 1g/l ; pH libre ; V_{ag} = 500 tours/min.

La linéarisation que l'on a obtenue avec l'équation de Freundlich a conduit à un coefficient de corrélation R^2 égale à 0,9714 pour les déchets de thé en poudre, La valeur de l'exposant 1/n est inférieure à l'unité, elle est de 0,5286. D'après la classification proposée par **[Giles *et al.*, 1960]**, les isothermes obtenues pour ce dernier adsorbant est de type L (1/n < 1), type caractéristique de l'adsorbant microporeux (rayon des pores < 20A°).

Par ailleurs, la constante k_f traduit la capacité d'adsorption d'un polluant considéré par le solide **[Monarrez., 2004].** La valeur de $k_f$est directement proportionnelle à la quantité en polluant adsorbée. Autrement dit, plus la valeur de k_f est élevée plus la quantité retenue est importante. Dans notre cas, la valeur de k_f est de 16,10.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

4.3-Isotherme d'Elovich

L'équation d'Elovich est applicable dans le cas d'une adsorption chimique, est donnée par la relation :

$$Ln\frac{q_e}{C_e} = Ln(k_{elov}q_m) - q_e(\frac{1}{q_m}) \quad \textbf{(6)}$$

Où

C_e : concentration à l'équilibre ($mg.L^{-1}$).

q_e: quantité adsorbée à l'équilibre ($mg.g^{-1}$).

q_{max} : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption ($mg.g^{-1}$).

K_E: constante de l'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant ($L.mg^{-1}$).

Si la relation d'Elovich est vérifiée, nous devons obtenir une droite de pente $-1/q_{max}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln(K_E.q_{max})$. Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption modélisés par l'équation d'Elovich sont présentés sur la **Fig.13**.

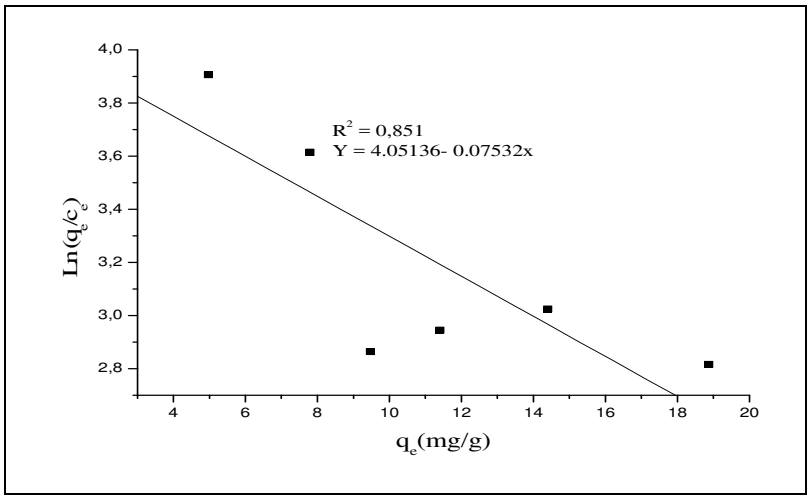


Fig.13. Modèle linéaire d'Elovich pour l'éthyle violet sur le D.T.P
Conditions : T° = 22°C ; r = 1g/l ; pH libre ; V_{ag} = 500 tours/min.

Cependant, la faible valeur du coefficient de corrélation R^2(0,851) lors de l'adsorption de l'éthyle violet sur les déchets de thé, montre que ce modèle ne décrit pas correctement le processus d'adsorption de L'EV sur les déchets de thé.

4.4- Isotherme de Temkin

L'utilisation du modèle de Temkin, permet de préciser les conditions thermodynamiques liées au processus d'adsorption. Temkin suppose une décroissance linéaire de la chaleur d'adsorption en fonction du taux de recouvrement. Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées. Sur une surface non uniforme, cet effet peut se superposer aux effets dus à l'hétérogénéité de la surface. L'équation de Temkin est applicable dans le cas d'une adsorption chimique. Elle est donnée par la relation :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$\frac{q_e}{q_m} = (\frac{RT}{\Delta Q})Ln(C_e) + (\frac{RT}{\Delta Q})Ln(k_{Tem}) \quad \textbf{(7)}$$

θ : taux de recouvrement (q_e/q_{max})
R : constante des gaz parfaits (J.mol^{-1}.K^{-1})
T : température (K)
ΔQ : variation de l'énergie d'adsorption (J.mol^{-1})

Les résultats de la linéarisation de l'isotherme de Temkin sont présentés sur la **Fig.14.**

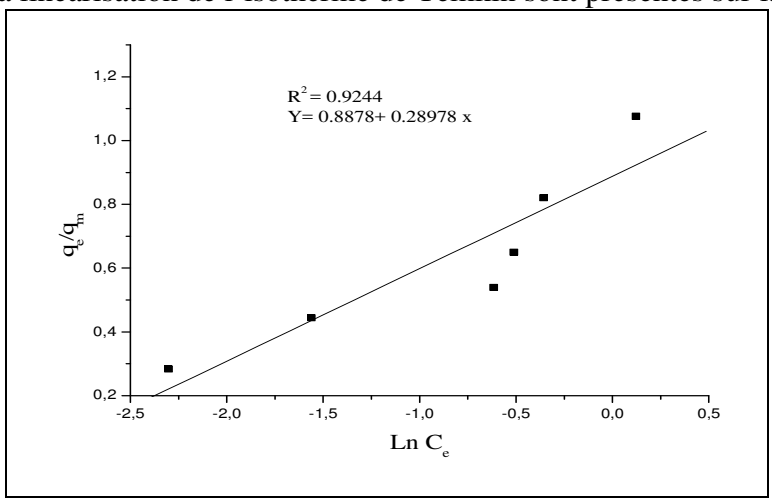


Fig.14: Modèle linéaire de Temkin pour l'éthyle violet sur le D.T.P
Conditions : T° = 22°C ; r = 1g/l ; pH libre ; V_{ag} = 500 tours/min.

Le tracé de l'équation de Temkin a été effectué en introduisant la valeur de q_m définie précédemment (Langmuir), la variation d'énergie d'adsorption ΔQ obtenue à partir de cette équation est positive (+8.46 kj/mol) pour les déchets de thé. Ce qui signifie que la réaction d'adsorption est endothermique (substitution d'une ou de plusieurs molécules de H_2O par une molécule du substrat). [**Ferrandon *et al.*, 1995].**

Conclusion:

Les résultats obtenus dans ce travail ont montré que:

- L'Ethyle violet (10 mg/L) est bien adsorbé sur les déchets de thé (95%) pour un temps de contact égal à 60 minutes.
- La température, le pH, l'agitation et la concentration initiale en substrat, influencent positivement la capacité de rétention et la cinétique d'adsorption de l'éthyle violet.
- Les isothermes d'adsorption de l'éthyle violet pour les déchets de thé étudiée sont convenablement décrites par l'équation de Langmuir comparativement à celles de Freundlich, Elovich et Temkin. Ce qui indique l'homogénéité de la surface du support. Langmuir>Temkin>Frundlich>Elovich. Celle d'Elovich n'a pas donné une bonne description de celui-ci.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

References:

Abdessemed A. (2009), Thèse de magister en chimie. Université Mentouri-Constantine**.**
Ahmed M.J., Dhedan S.K. (2012), *Fluid Phase Equilibria,* **317 :** 9-14.
Bellir K. (2002), Thèse de Magistère, Université Mentouri Constantine.
Djourdem A.(2009), Thése de Magister. Département de chimie. Université de Mostaganem**.**
Dogan M., Alkan M. (2003), *Chemosphere* **50 (4):** 517-528.
Ferrandon O., Bouabane.H., M. Mazet.M. (1995), *Revue des sciences de l'eau -Journal of Water Science* **6(2):** 163-260.
Ghosh D., Bhattacharyya K.G. (2002) ,*Applied clay science***, 20 (6):** 295-300**.**
Ho Y.S., Chiang C.C. (2001), *Kluwer Academic Publishers*. *Manufactured in The Netherlands*.**7:** 139-14.
Khalfaoui B., Meniai Abd-S.H., et Borja R.(1995)**,** *Journal* of *Chemical Technology* & *Biotechnology* **64 :**153-156**.**
Ko D.C.K., Tsang D.H.K., Porter F.J., McKay G. (2003), *Langmuir***, 19:** 722-730.
Kumar D.B., Smail K .(2011), Revue des sciences de l'eau**,** Journal of Water Science **24: 131-144.**
Monarrez I. (2004), Thèse doctorat, institue agronomique Paris-Grignon**,**
Seraghni N. (2016), Thèse de doctorat en chimie. Université Mentouri – Constantine**.**
Tsai W.T., Chang Y.M., Lai C.W., Lo C.C. (2005) **,** *Journal of Colloid and Interface Science* **289(2) :**333–338.
Weber Jr., DiGiano W.R. (1996), *Process Dynamic in Environmental Systems, John Wiley& Sons, New York, NY, USA.*

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Etude du comportement des matériaux composites Verre/Polyester insaturé soumis à des sollicitations d'impacts répétés.

Khedoudja LAOUBI
Department of chemistry, Faculy of science, Boumerdes university,
kh.laoubi@univ-boumerdes.dz
klaoubi@gmail.com

Nabila BELLOUL
Department of Process Engineering, Faculty of engineering science, Boumerdes university,
nbelloul@gmail.com

Abstract:
Composite materials are revolutionary materials that have large assets. However, in spite of the great evolution which know these composite materials, their durability towards certain types of stress remains to be elucidated and thus their behavior under stress: Mechanics (shocks, tiredness, creep), thermal (excessive rise of temperature), ageing (temperature, moisture, chemical aggressiveness) is far from being perfectly realized and more advanced studies are required. These diverse stresses can generate harmful damage, so that a repair is necessary to keep the part in the service. The aim of this work is to study the behavior of unsaturated polyester composites subjected to repeated impact, in order to propose an adequate repair for this type of damage and to verify the resistance of different geometry repair by experimental and numerical approach. The experimental results show, initially, the existence of two types of damages: a damage of the resin (matrix cracking) and fiber ruptures. Then, with the increase in the number of impacts, the damage accentuates in-depth until the complete perforation of the plate.

Key words: Glass fiber Unsaturated polyester composites, repeated impact, damage, perforation.

Introduction :

Les matériaux composites sont des matériaux révolutionnaires qui disposent d'atouts importants. Cependant, malgré le grand essor que connaissent ces matériaux composites, leur durabilité vis-à-vis de certains types de sollicitations reste à élucider. Ainsi leur comportement sous des sollicitations : Mécanique (chocs, fatigue, fluage), thermique (hausse excessive de température), vieillissement (température, humidité, agressivité chimique) est loin d'être totalement compris et nécessite d'être étudié d'avantage. Ces diverses sollicitations peuvent engendrer des endommagements tellement préjudiciables, qu'une réparation soit nécessaire pour le maintien de la pièce en service. Il s'agit de la naissance et du développement de dégradations à petite échelle, le plus souvent microscopique, peu perceptibles au départ mais dont l'aggravation progressive finit par déclencher la rupture macroscopique de la pièce, et afin d'éviter le remplacement de la structure endommagée, opération toujours longue et coûteuse, il est plus économique d'envisager de réparer ces dommages afin de redonner aux pièces composites leurs propriétés originelles. Cependant, les techniques de réparation

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

couramment utilisées, réclament un savoir faire important et sont souvent d'une mise en œuvre complexe. Cette complexité représente un obstacle pour le développement de structures composites en grandes séries.

C'est pourquoi, il serait impératif que tout matériau utilisé dans ce domaine soit accompagné d'une brochure descriptive contenant les caractéristiques et le mode d'entretien obligatoire, autrement dit, ça nécessite un travail de recherche au préalable, tâche que les petites entreprises ne peuvent assurer sans le concours et le soutien des scientifiques universitaires.

C'est pourquoi, nous avons choisi, pour le présent travail, d'étudier l'effet de l'endommagement sous fatigue par choc répété qui sont les sollicitations les plus rencontrées en service par ce type de matériau et de proposer un mode opératoire adéquat pour la réparation du verre/polyester. Le matériau choisi est celui utilisé par nos entreprises nationales dans la fabrication des bateaux de pêche et de plaisance.

Procédure expérimentale:

Matériau:

Le matériau de la présente étude est un stratifié verre/UP de séquence [mat300/mat450/ /2[mat600]/ roving500/mat300] élaboré par le procédé moulage au contact sous forme de plaque d'épaisseur (4.80±0,36) mm. La résine polyester insaturée utilisée est une résine à base d'acide orthophtalique, nécessitant 2% de catalyseur peroxyde de méthyléthylcétone (PMEC 50) et 0,06% d'accélérateur octoate de cobalt. Le gelcoat utilisé, comme couche externe, est une résine polyester à base d'acide isophtalique chargé en pigments blancs. Dans le composite, le taux de fibre massique par pli est de 30% et 45 % pour les mats et le roving respectivement. Après avoir subi une post-cuisson à 40°C pendant 16 h, des éprouvettes de dimensions 280× 100× 4,27 mm^3 sont découpées des plaques suscitées (Fig. 1).



Fig. 1 : *Eprouvette d'essais de fatigue par choc (faces avant et arrière)*

Après conditionnement pendant 24 heures, les éprouvettes ainsi que les films ont subit un post cuisson de 40°C pendant 16 heures d'après l'étude de Perrot (Perrot,2006) qui a confirmé que l'utilisation d'un tel conditionnement permet d'obtenir un état de réticulation reproductible et représentatif de celui rencontré à l'échelle industriel.

Machine de fatigue par chocs et ses accessoires:

La machine d'essais de fatigue par chocs a été fabriquée au Laboratoire de la Mécanique Avancée (LMA) de l'USTHB (Figure 2). Elle transforme un mouvement de rotation continu en un mouvement de translation alternatif grâce à un système bielle-manivelle. Cette machine

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

a déjà fait l'objet de quelques travaux de recherche parmi eux, celui publié par Azouaoui et al. (Azouaoui,2007).

La production de chocs cycliques permet d'impacter répétitivement une plaque composite afin d'étudier l'évolution des dommages en fonction du nombre d'impacts en utilisant une énergie d'impact constante de 7 joules. Quelques modifications et réglages ont été apportés à la machine pour permettre de réaliser des essais de basse vitesse.



***Fig 2**. Machine de fatigue par chocs et Montage des éprouvettes*

Le montage des éprouvettes a été conçu de façon à ce que les deux bords de l'éprouvette soient encastrés alors que les deux autres bords soient libres. La surface utile est 280x100mm^2 avec le point d'impact localisé au centre de l'éprouvette.

Mesure des dommages:

La mesure de la surface des zones délaminées est effectuée avec une méthode de pesée. Elle consiste à imprimer l'image de l'éprouvette endommagée et à découper puis peser la forme de la zone délaminée. La masse surfacique du papier étant déterminée en pesant une forme dont l'aire est connue, l'aire de la surface endommagée est obtenue en effectuant le rapport : masse de papier de la zone délaminée / masse surfacique du papier (Fig. 3).



***Fig3**. Endommagement par impacts sur un composite verre/polyester*

Résultats expérimentaux:
Evolution de la surface délaminée en fonction du nombre d'impact:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Lors de l'essai d'impact, des photos de la zone impactée et de la face arrière ont été prises, afin de suivre, quantifier et analyser l'évolution des dommages. Précisons que ces photos ont été prises à partir de la même position pour tous les essais.

Un schéma du mode d'évolution du dommage dans la surface impactée est illustré par les photographies données dans le tableau 1. Il s'agit des résultats d'essais pour une énergie d'impact de 7 joules. A travers une analyse visuelle simple, il apparaît que l'endommagement se présente sous forme de :

- une fissuration matricielle et une rupture des fibres qui engendre avec le temps la formation d'un cratère sur la face impactée et la perforation de la plaque ;
- un délaminage entre les différents plis ;

Table1. *Endommagement par chocs répétés sur un composite verre/polyester*

	
Cratère sphérique sur la face impactée	Rupture des fibres et délaminage sur la face arrière

Les résultats de l'évolution de la surface délaminée (S) en fonction du nombre d'impact (N) sont illustrés par la figure 4.

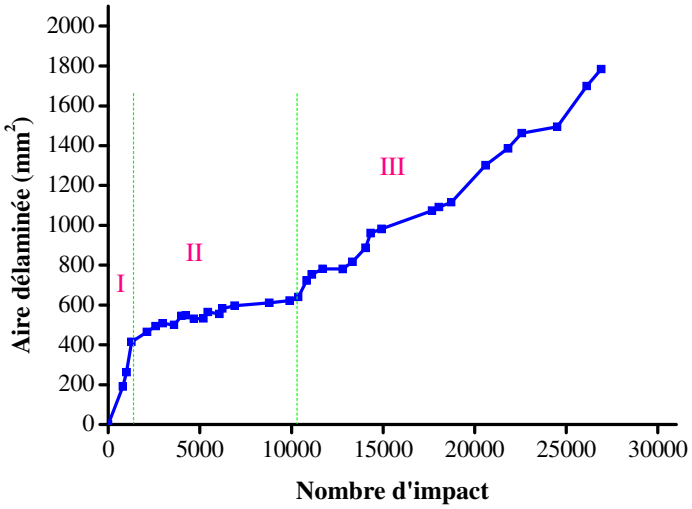


Fig 4. *Evolution de la surface endommagée en fonction du nombre d'impact pour une énergie constante (7 J)*

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Cette figure montre que pour les premiers coups d'impact, la surface délaminée croit avec l'augmentation du nombre d'impact jusqu'à atteindre une surface équivalente à la surface projetée de la tête d'impacteur. Autrement dit, jusqu'à ce que la surface de contact atteigne son maximum, c.à.d. la surface projetée de l'impacteur.

Après l'augmentation quasi-linéaire de départ, l'évolution de la surface délaminée (S) connait un ralentissement (Phase II) qu'on pourrait expliquer par une sorte d'écrasement du matériau au droit de la surface impactée et qui engendrerait une sorte de plastification de cette zone.

Après désagrément de la résine impactée, commence la phase III où l'énergie sera transférée totalement sous forme de contrainte de traction aux renforts qui la transféreront à leur tour sous forme de contraintes de cisaillement à la partie élastique (hors de la zone impactée). Ces contraintes de cisaillement se traduisent par un délaminage.

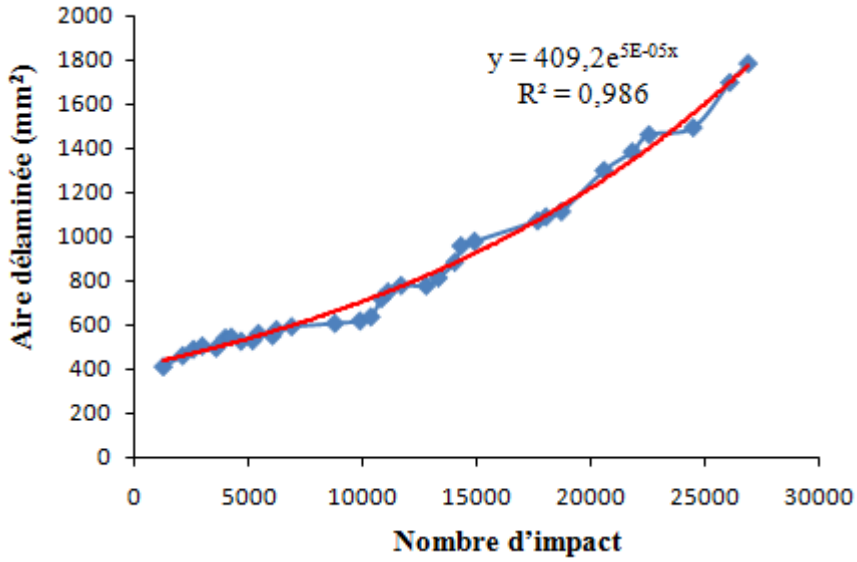


Fig 5 . *Evolution de la surface endommagée en fonction du nombre d'impacts pour une énergie constante (7 J) et S ≥ S (tête d'impacteur)*

Une analyse minutieuse de cette courbe nous a permis d'approcher le comportement dans les deux phases II et III par une seule où l'aire de la surface endommagée (S) suivrait une loi exponentielle en fonction du nombre (N) d'impact de forme :

$$S = 409,2 \exp\left(5 * 10^{-5} * N\right) \qquad (1)$$

Discussion:

D'après les résultats trouvés, l'évolution de la surface endommagée en fonction du nombre d'impact, sous chocs répétés, s'effectue en trois phases : un domaine d'amorçage de fissures où la surface délaminée croît rapidement en fonction du nombre d'impact jusqu'à une valeur d'environ 1270 impacts, un ralentissement entre (1270-10374 impacts), suivi par une augmentation linéaire de l'aire délaminée jusqu'à la perforation totale de la plaque. Les types d'endommagement enregistrés sont: une fissuration matricielle et des ruptures des fibres avec la formation d'un cratère sur la face impactée. Le cratère traduit une microfissuration de la résine sur la partie tendue par flexion de la plaque. Il exprimerait également un délaminage entre les plis tendus.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Après la perte de la résine désintégrée, l'impacteur commence à taper essentiellement sur les fibres. Ces dernières sont plus élastiques que la résine, elles vont absorber plus d'énergie, ce qui fait ralentir la propagation. Cependant, après désagrément de la résine impactée, l'énergie sera transférée totalement sous forme de contrainte de traction aux renforts qui la transféreront à leur tour sous forme de contraintes de cisaillement à la partie élastique (hors de la zone impactée). Ces contraintes de cisaillement se traduisent par un délaminage.

Conclusion :

L'objectif de ce travail était d'étudier le comportement de matériaux composites soumis à des sollicitations d'impact répétés a été effectuée dans le but de proposer une réparation adéquate à ce type d'endommagements.

Les résultats obtenus se résument comme suit :

- l'évolution de la surface endommagée en fonction du nombre d'impact, sous chocs répétés, s'effectue en trois phases : un domaine d'amorçage de fissures où la surface délaminée croît rapidement en fonction du nombre d'impact jusqu'à une valeur d'environ 1270 impacts, un ralentissement entre (1270-10374 impacts) qu'on pourrait expliquer par une sorte d'écrasement du matériau au droit de la surface impactée et qui engendrerait une sorte de plastification de cette zone. Après désagrément de la résine impactée, l'énergie sera transférée totalement sous forme de contrainte de traction aux renforts qui la transféreront à leur tour sous forme de contraintes de cisaillement à la partie élastique (hors de la zone impactée). Ces contraintes de cisaillement se traduisent par un délaminage qui se termine par la perforation du matériau.

Références:

Perrot Y. *(2006), Influence des propriétés de la matrice sur le comportement mécanique de matériaux composites verre/polyester utilisés en construction navale de plaisance - Cas des résines polyester limitant les émissions de styrène. Thèse, Paris: 1-235.*

Azouaoui K., Ouali N., Ouroua Y., Mesbah A., Boukharouba T. (2007*), Damage characterisation of glass/polyester composite plates subjected to low-energy impact fatigue. Journal of Sound and Vibration. 308 : 504-513.*

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

COMPARATIVE STUDY ON REMOVAL OF CATIONIC METHYLENE BLUE DYE ONTO SOUTH ALGERIAN CLAY AND NANOCRYSTALLINE CELLULOSE AS ADSORBENTS

Razika MECHERI
[1]PhD Studient, Laboratory of Pollution & Waste Treatment Laboratory(PWT), e-mail: mecheri.razika@yahoo.com.

Ammar ZOBEIDI
Laboratory of Pollution & Waste Treatment Laboratory (PWT), e-mail: zobeidiammar@gmail.com.

Salem ATIA
Laboratory of Pollution & Waste Treatment Laboratory (PWT), e-mail: atiassalem@gmail.com.

Abstract:
In this work, the adsorption performance of the composite was tested for the removal of Methylene Blue (MB) from aqueous solution, which will be utilized in two adsorption models using locally available and nanocrystalline cellulose (NCC) prepared from industrial waste (paper waste). Adsorption experiments were performed under the batch process by tracking the concentrations of the initial dyes, the pH of the solution, the contact time, and the temperature as parameters. According to the results, the adsorption of methylene blue dye by IKol was better than NCC as indicated by the maximum adsorption capacity (qmax) of 116,34 mg / g and 90 mg / g, respectively. Different types of adsorption isotherms and kinetic models were used to describe MB adsorption behavior. The experimental results fitted the Freundlich model and the pseudo-second-order kinetic models well.

Key words: Methylene Blue (MB); Ilite-kaolin (IKol) clay; nanocrystalline cellulose (NCC).

Introduction:

Methylene blue (MB) is a cationic dye various Industries use dyes in order to color their products The discharge of dyes in the environment is a matter of concern for both toxicological and esthetical reasons the treatment of effluent containing such dye is of interest due to its harmful impacts on receiving waters(Rafatullah et al., 2010) . MB causes harmful effects on human health such as nausea, vomiting, heart rate increasing and eye/skin irritation. (Zhang et al., 2021). Various low-cost materials and agricultural waste have been used to remove dye molecules from aqueous solutions (Young and Yu, 1997).
Generally, a great interest has been paid by researchers towards utilization of natural adsorbent such as natural clay also Nanocrystalline cellulose (NCC) (Tsade Kara et al., 2021). In recent years, various types of natural and modified clays were utilized for removal of dyes from the aqueous environment such as Clay deposits of El Haria formation (Jebel Site of the Gafsa basin, Southwestern Tunisia(Chaari et al., 2021) ,kaolin clay (Jawad and Abdulhameed, 2020) , montmorillonite clay (Shinde and Shrivastava, 2020) ,synthesis of chitosan

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

tripolyphosphate/TiO2 nanocomposite and adsorption of reactive orange 16 dye (Abdulhameed et al., 2019).

Therefore, the aim of the current work was to compare the ability of kaolinite clay from "El Oued" province and 210km east of the capital of "Ouargla" province Algeria (Atia et al., 2020). And Nanocrystalline cellulose (NCC) Prepared(Santoso et al., 2017). As low-cost and efficient adsorbents for removal of cationic dye such as MB dye from aqueous environment.

Problematic:

In this search we want to compare the methylene blue dye adsorption behavior in aqueous solutions using Ilite-kaolin (IKol) clay and nanocrystalline cellulose (NCC) produced from paper waste.

Table 1. factors of experiment

Factors	Low level	Meduim level	Meduim level	High level
Concentration dye(mg/L)	50	100	200	400
Contact time(min)	10	30	150	350
Temperatures (°C)	10	30	45	60

Materials and methods:

Sampling region:

The studied clay was harvested from "Sidi Omrane 33°27′20″N 7°11′0″E a community located 137 km west of the capital of "El Oued" province and 210km East of the capital of "Ouargla" province. (Fig. 1)



Fig.1. Map of the sampling region.

Purified Clay:

A granular analysis of the soil was conducted in the Southern General Laboratory in the Ouargla region with NFP, 5mai 1992 method. Organic compounds were removed by treatment with H_2O_2 (6%) and calcite were removed with hydrochloric acid. 1mol / l Clay minerals were then separated using sodium hexametaphosphate solution (5%) as dispersion material [11]. In order to obtain clay minerals granules less than 2 µm in diameter, we used the Robinson pipette method [12]. The physical chemical characterization of the purified clay was papered (Atia et al., 2020).

Cellulose:

NCC was produced from the acid hydrolysis of paper waste in 65 wt% H_2SO_4 at 45 °C for 1 h. Distilled water was added to quench the reaction The obtained NCC was separated from the

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

acid supernatant by centrifugation at 13,000 rpm for 10 min centrifugation was repeated for several times until the supernatant reached pH 5. In this state, supernatant will become turbid since the acid groups on the surface of NCC are washed by water. The loss of acid groups amends surface contact between NCC and water thus NCC become stable in water and remains as suspension. The final suspension was then washed by using dialysis against distilled water. The suspension was solidified in a−40 °C refrigerator and then subjected to lyophilization (Santoso et al., 2017).

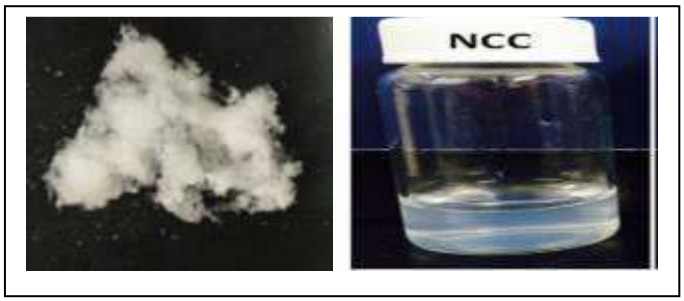


Fig.2. Solid and Solution of NCC.

Methylene Blue (MB):

All chemicals used in this study were of analytical grade. Methylene blue (MB), a cationic dye, is the most commonly used substance for dying cotton, wood, and silk. (Li et al., 2013).

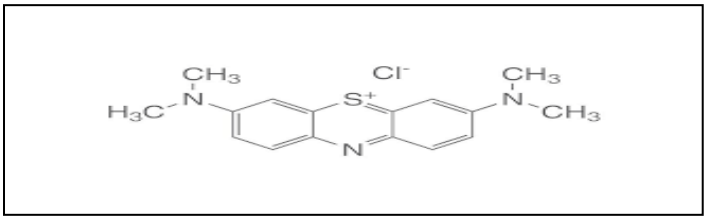


Fig.3. Methylene Blue structure.

Results and discussions:

Effect of initial concentration:

From the (Fig.4) for the nanocrystalline cellulose (NCC), we note that at different combinations with increased concentration (100-200-400) mg/L, the amount of material adsorbent increases over time and is proven at a great value. While for the Ilite-kaolin (IKol) clay, we note that the amount of material absorbent increases as the concentration increases.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

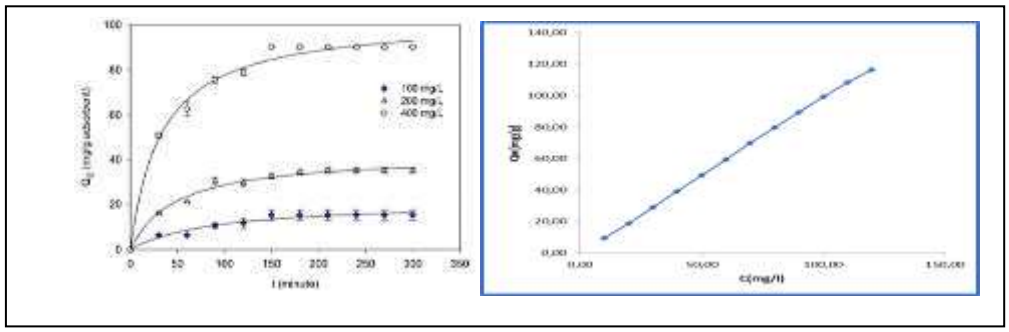


Fig.4. Effect of concentration (nanocrystalline cellulose (NCC)- Ilite-kaolin (IKol)).

Effect of time:

From the (Fig.5) for the nanocrystalline cellulose (NCC), we note that as the contact time increases, the amount of material absorbed increases to be proven at a great value in time 150min, while for the Ilite-kaolin (IKol) the amount of material absorbed increases to be proven at only half an hour.

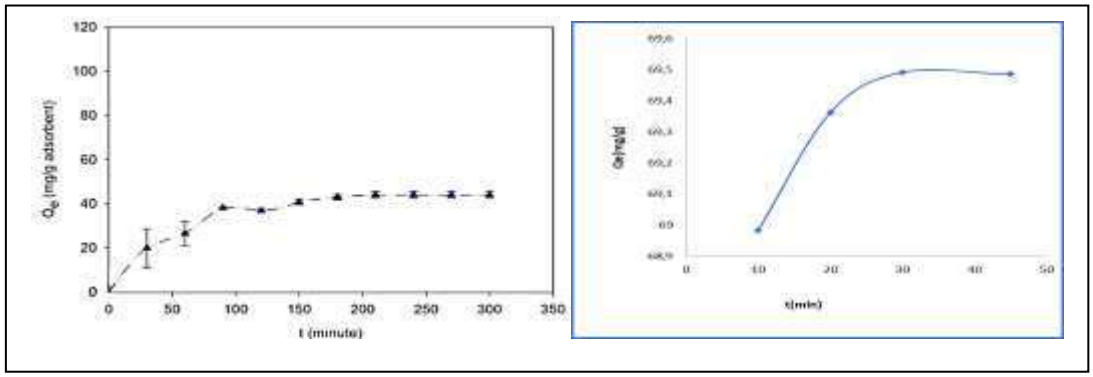


Fig.5. Effect of time (nanocrystalline cellulose (NCC)- Ilite-kaolin (IKol)).

Effect of temperature:

From the (Fig.6), we note that for the nanocrystalline cellulose (NCC) by increasing temperature, the concentration of the adsorbent material increases, while for the Ilite-kaolin (IKol) clay, the concentration of the adsorbent material is constant, not affected by the increase or decrease in temperature.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

	Langmuir				Freundlich		
	$q_{max\ (cal)}$ (mg/g)	R_L	K_L(L/mg)	R^2	n_F	K_f	R^2
Raw Illite - Kaolinite	**123.49**	**0.0029**	**-2.498**	**0.8383**	**-1.0001**	**32.79**	0.665
NCC	**96,8**	**0,001**	**0,04**	**0,98**	**2,87**	**12,42**	0,99

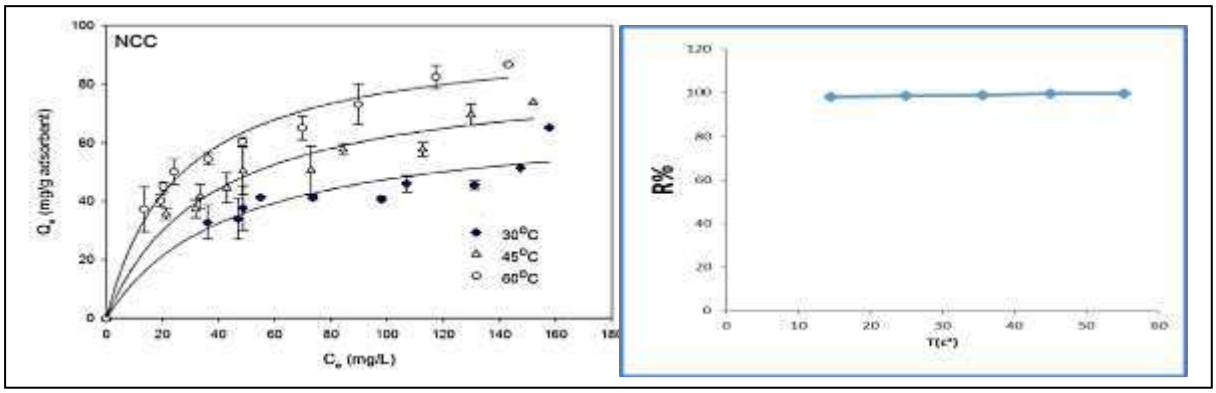


Fig.6. Effect of temperature(nanocrystalline cellulose (NCC)- Ilite-kaolin (IKol)).

Estimation of thermodynamic parameters:

T(K)	K_d	Ln (K_d)	ΔH° (Kj /mol)	ΔS° (Kj/mol. K)	ΔG° (Kj/mol)
Raw Illite-Kaolinite					
287,65	**69,41**	**4,24**		**0,141**	**-10,148**
298,15	**90,92**	**4,51**		**0,140**	**-11,178**
308,75	**108,85**	**4,69**	**30,47**	**0,138**	**-12,051**
318,15	**307,97**	**5,73**		**0,144**	**-15,154**
328,35	**275,88**	**5,62**		**0,140**	**-15,340**
Average			**30,47**	**0,41**	**-12,77**
NCC					
303	**0 ,401**	**-0,914**		**2,302**	**-0,041**
318	**0 ,470**	**-0,755**	**-10,23**	**1,901**	**-0,038**
333	**0,579**	**-0,546**		**1,375**	**-0,036**

Adsorption isotherms and Kinetics studies:

	Illite-Kaolinite Clay	NCC
Concentration	**Q=116,3mg /g ; C=120mg /g**	**Q=90mg /g ; C=400mg/g**
Contact time	**Q=69,5mg/g ; t=30min**	**Q=40mg/g ; t=150min**
Temperature	**R=99,49% ; T=55,2°C**	**Q=86mg /g ; T=60°C**
Langmuir	**R^2=0,83**	**R^2=0,98**
Freundlish	**R^2=0,66**	**R^2=0,99**
The First order	**R^2=0,389**	**R^2=0,995**
The Second order	**R^2=0,990**	**R^2=0,997**

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Conclusion :

The adsorption of Methylene Blue (MB), as a basic dye, from aqueous solution onto El-Oued. Ilite-kaolin (Ikol) clay and nanocrystalline cellulose (NCC) have been studied. Adsorption experiments were carried out as a function of contact time, adsorbent dose, initial dye concentration and temperature of dye solution. The results showed that the removal of MB by IKol was better than NCC as indicated by the maximum adsorption capacity (qmax) of 116,34 mg / g and 90 mg / g, respectively. On the other hand, the results indicated that when the temperature increasing, the ability of adsorption increasing indicating an endothermic process. The adsorption data was well described by the Langmuir isotherm model. The kinetics analysis revealed that the pseudo-second-order model was a better fit of the experimental data than the first-order kinetic expressions.

References :

ABDULHAMEED, A. S., MOHAMMAD, A.-T. & JAWAD, A. H. 2019. Application of response surface methodology for enhanced synthesis of chitosan tripolyphosphate/TiO2 nanocomposite and adsorption of reactive orange 16 dye. *Journal of Cleaner Production,* 232**,** 43-56.

ATIA, D., ZOBEIDI, A., KAMARCHOU, A. & ATIA, S. 2020. Physicochemical Characterization of Local Clay from El-Oued Region, Southeastern of Algeria.

BERGAYA, F. & LAGALY, G. 2013. Purification of natural clays. *Developments in clay science.* Elsevier.

BURT, R., REINSCH, T. & MILLER, W. 1993. A micro-pipette method for water dispersible clay. *Communications in Soil Science and Plant Analysis,* 24**,** 2531-2544.

CHAARI, I., MEDHIOUB, M., JAMOUSSI, F. & HAMZAOUI, A. H. 2021. Acid-treated clay materials (Southwestern Tunisia) for removing sodium leuco-vat dye: Characterization, adsorption study and activation mechanism. *Journal of Molecular Structure,* 1223**,** 128944.

GHAZALI, A., SHIRANI, M., SEMNANI, A., ZARE-SHAHABADI, V. & NEKOEINIA, M. 2018. Optimization of crystal violet adsorption onto Date palm leaves as a potent biosorbent from aqueous solutions using response surface methodology and ant colony. *Journal of environmental chemical engineering,* 6**,** 3942-3950.

JAWAD, A. H. & ABDULHAMEED, A. S. 2020. Mesoporous Iraqi red kaolin clay as an efficient adsorbent for methylene blue dye: adsorption kinetic, isotherm and mechanism study. *Surfaces and Interfaces,* 18**,** 100422.

LI, Y., DU, Q., LIU, T., PENG, X., WANG, J., SUN, J., WANG, Y., WU, S., WANG, Z. & XIA, Y. 2013. Comparative study of methylene blue dye adsorption onto activated carbon, graphene oxide, and carbon nanotubes. *Chemical Engineering Research and Design,* 91**,** 361-368.

RAFATULLAH, M., SULAIMAN, O., HASHIM, R. & AHMAD, A. 2010. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *Journal of hazardous materials,* 177**,** 70-80.

SANTOSO, S. P., LAYSANDRA, L., PUTRO, J. N., LIE, J., SOETAREDJO, F. E., ISMADJI, S., AYUCITRA, A. & JU, Y. H. 2017. Preparation of nanocrystalline cellulose-montmorillonite composite via thermal radiation for liquid-phase adsorption. *Journal of Molecular Liquids,* 233**,** 29-37.

SHINDE, S. G. & SHRIVASTAVA, V. S. 2020. Ni and Zn modified acid activated montmorillonite clay for effective removal of carbol fuchsin dye from aqueous solution. *SN Applied Sciences,* 2**,** 1-11.

TSADE KARA, H., ANSHEBO, S. T., SABIR, F. K. & ADAM WORKINEH, G. 2021. Removal of Methylene Blue Dye from Wastewater Using Periodiated Modified Nanocellulose. *International Journal of Chemical Engineering,* 2021.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

YOUNG, L. & YU, J. 1997. Ligninase-catalysed decolorization of synthetic dyes. *Water Research,* 31**,** 1187-1193.

ZHANG, F., ZHANG, S., CHEN, L., LIU, Z. & QIN, J. 2021. Utilization of bark waste of Acacia mangium: The preparation of activated carbon and adsorption of phenolic wastewater. *Industrial Crops and Products,* 160**,** 113157.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Annealing Temperature Effect on Optoelectronic Properties of ZnO/8%F/1%Co/3%Mg Thin Films Synthesis by Spray Pyrolysis

Noubeil Guermat
Prof., Department of Electronics, Faculty of Technology, University of M'sila, M'sila 28000, Algeria.
Thin Films and Interfaces Laboratory (LCMI), University Frères Mentouri of Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria.
e-mail: noubeil.guermat@univ-msila.dz

Warda Darenfad
MCA, Thin Films and Interfaces Laboratory (LCMI), University Frères Mentouri of Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria.
e-mail: daranfed.warda@umc.edu.dz

Kamel Mirouh
Prof., Thin Films and Interfaces Laboratory (LCMI), University Frères Mentouri of Constantine 1, 25000 Constantine, Algeria.
e-mail: k.mirouh@yahoo.fr

Abstract:

This work the ZnO/8%F/1%Co/3%Mg thin film was deposited on ordinary glass substrates using spray pyrolysis technique. The coated ZnO/8%F/1%Co/3%Mg films were annealed in air for 2 hours at different temperatures of 400 °C, 450 °C, 500 °C and 550 °C. The films were obtained at a concentration of solution is 0.1 mol/l. The objective of this study is to study the influence of annealing temperature (T_A) on the the structural, optical and electrical properties of the ZnO/8%F/1%Co/3%Mg thin films. The XRD analysis confirmed that the all films have a hexagonal Wurtzite structure with a preferential orientation (100). The crystallite size varies between 12.857 nm to 20.516 nm for annealing temperatures varied between 400 °C to 550 °C, with a maximum value is measured of film annealed at 550 °C. The processed sample at different annealing temperatures shows an average transmittance of about 81% in the UV-Vis region. The optical gap varied from 3.28 eV to 3.32 eV with annealing temperature. The maximum value of the electrical conductivity is 5.920 $(\Omega.cm)^{-1}$ was obtained for the film annealed at 400 °C. The best estimated structural and optical results are achieved in annealed ZnO/8%F/1%Co/3%Mg film at 550 °C.

Key words: Thin films, ZnO/8%F/1%Co/3%Mg, Spray pyrolysis, Annealing temperature, XRD

Introduction:

In the mid-20th century, thin films experienced significant industrial growth due to their various potential applications (**Guermat et al., 2020**). The non-toxicity of zinc oxide (ZnO) and its abundance on earth make it an ideal candidate for the development of thin films (**Vittal et al. 2017; Daranfed et al. 2019; Anta et al. 2012**). In addition, zinc oxide is considered to be a transparent compound semiconductor type II-VI, with natural n-type

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

conductivity, characterized by a hexagonal wurtzite-type structure (**Guermat et al., 2020**). The main properties of ZnO are its direct gap of 3.37 eV at room temperature which corresponds to a near ultraviolet (UV) transition and a high binding energy to the exciton (60 meV) (**Galstyan et al. 2015; Guermat et al. 2019**). ZnO thin films are used in the implementation of several components and devices such as: gas detectors, solar cells, UV photodetectors, transparent electrodes, piezoelectric transducers and waveguides (**Arakelova et al., 2016**). The quality of the thin films must be suitable for the desired application, which is a fundamental requirement. This quality can be obtained either by the conditions of deposition, the doping or the processing technique. Several techniques are used for the preparation of ZnO layers such as: sol-gel, spraying, spray pyrolysis, chemical vapor deposition, pulsed laser ablation and molecular beam epitaxy (**Kumari et al., 2018**). However, spray pyrolysis appears to be an interesting technique for preparing ZnO thin films (**Guermat et al., 2021**). Indeed, this technique for preparing thin layers is very interesting because it is inexpensive, simple and capable of depositing optically smooth, uniform and homogeneous layers. It has also been used successfully to prepare binary, ternary and quaternary materials such as SnO_2 (**Khalfallah et al. 2020; Daranfed et al. 2018**), $CuInS_2$ (**Liu Y. et al., 2019**), In_2O_3 (**Tuzluca et al., 2018**), Co_3O_4 (**Daranfed et al, 2020, 2021**), ZnS (**Daranfed et al. 2009**) and CZTS (**Daranfed et al. 2012**).

Problematic:

There are still many factors affecting the optoelectronic properties of ZnO thin films. These factors include ZnO concentration, doping (Ni, Co, Al…), co-doping (Ni/Co, Mg/F,…) deposition temperature, annealing temperature and film thickness. This paper is to present results of the effect of the annealing temperature from 400 °C to 550 °C with a step of 50 °C on the structural, optical and electrical properties of ZnO films, ZnO/8%F/1%Co/3%Mg thin films on glass substrate by the spray pyrolysis method with a concentration of 0.1 mol/l. The results obtained are compared and discussed with the specified results produced by several researchers.

Materials and methods:

ZnO films were prepared on glass substrates by spray technique at different doping levels. The glass substrates are used to study the structural, electrical and optical properties with different doping elements. In the first step, the spray solution was prepared using 1.097 g of Zinc acetate dehydrate ($Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$) as a precursor in 50 ml of methanol. After 10 min under magnetic stirring at room temperature, an adequate quantity of Fluorine (NH4F), Magnesium ($Mg(CH_3COO)_2.4H_2O$) and Cobalt ($CoCl_2H_2O$) with a doping rate Co-Mg (8%,1%,3%) has been considered and a few drops of concentrated acetic acid solution has been added as a stabilizer. The solution mixture was stirred at 30 °C for 2 h to yield a clear and transparency solution. The substrate temperature was fixed at 400 °C, the carrier gas (compressed air) and the solution are fed into a spray nozzle at a pre-adjusted constant atomization pressure. The flow rate of solution was 8 ml/min. The nozzle to substrate distance was 17 cm and the diameter of the nozzle was 0.1 mm. After spraying, the deposited film was

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

annealed in ambient air at 400 °C to 550 °C with a step of 50 °C for 30 minutes. The structural analysis was carried out by X-ray diffraction (XRD) method using Philips X' Pert system with $Cu_{K\alpha}$ radiation ($(\lambda_{CuK\alpha}$ = 1.5418 Å). The optical properties were obtained using Shimadzu UV–3101 PC spectrophotometer in the wavelength range from 300 to 800 nm. The electrical properties, mainly, the resistivity of thin films was characterized using four points probe method.

Results and discussions:

From the X-ray spectra, we can determine the state of our deposited layers. These films produced, and depending on the experimental conditions used in each deposit, can be crystalline, polycrystalline or else amorphous. To compare the effects of annealing temperature (400, 450, 500 and 550 °C), we undertook DRX measurements of ZnO:8%F:1%Co:3% Mg thin films.

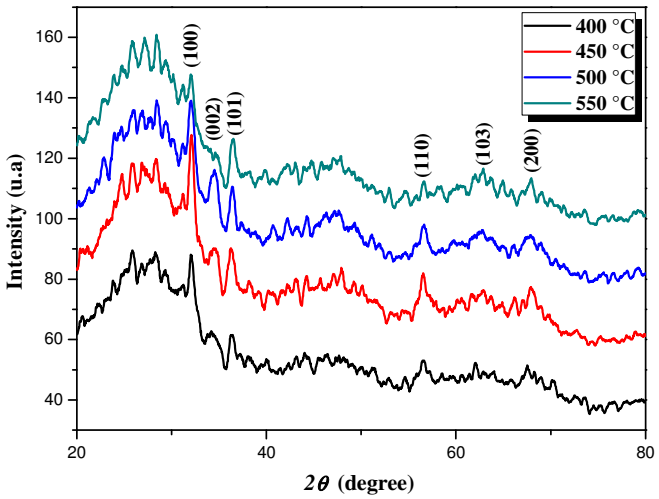


Fig. 1. X-ray diffraction spectra of 8%F/1%Co/3%Mg co-doped ZnO layers as a function of annealing temperature.

Figure 1 shows the X-ray diffraction spectra of our layers for different annealing temperatures (T_A). According to figure 1 we see the appearance of peaks for diffraction angles 2θ = 32.08 °, 34.5 °, 36.4 °, 56.55 °, 62.34 ° and 67.84 ° which are linked to the following planes (100), (002) , (101), (110), (112), (103) and (200) respectively for all the films produced. The X-ray diffraction spectra obtained correspond to the use of High Score software coupled to the Xpert powder diffractometer of the ZnO wurtzite structure. In addition, the film annealed at 450 °C has higher diffraction peaks indicating an improvement in peak intensity (100) compared to other films. The results found are in good agreement with the refs. (**Guermat et al., 2020; Darenfad et al., 2019; Anta et al. 2012**).

The crystallite size (D) of our films for orientation (100) were calculated using Scherrer's formula, expressed as (**Guermat et at., 2020, 2021**):

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \qquad (1)$$

Where, λ: the wavelength of X-rays, θ : the Bragg diffraction angle and β: is the width at mid-height (FWHM) in radians.

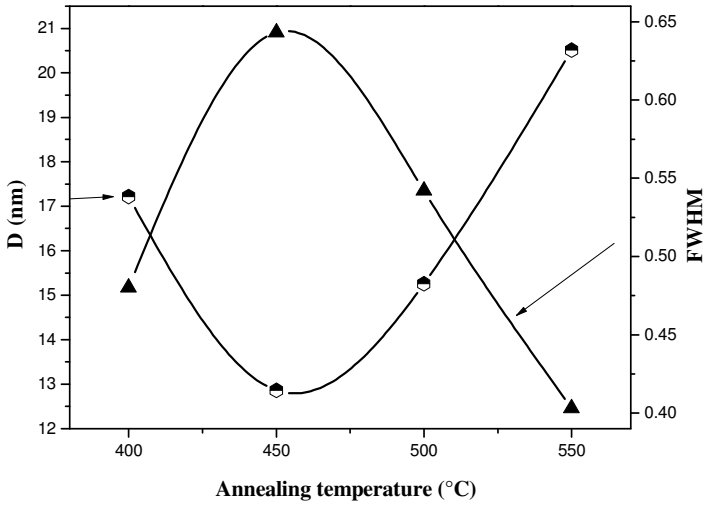


Fig. 2. Variation of D and FWHM of our films as a function of the annealing temperature.

The values of the crystallite size and the width at half height for (100) of ZnO/8%F/1%Co/3%Mg thin films were measured as a funcion of annealing temperaure are given in Table 1.

Annealing temperature, (°C)	Crystallite size, (nm)	Width at half height
400	17.221	0.4801
450	12.857	0.6432
500	15.255	05421
550	20.516	0.4030

Table 1. Structural parameters of ZnO/8%F/1%Co/3%Mg films for different annealing temperature.

Fig. 2 represents the variation of the crystallite size (D) and the width at half height (FWHM) of our films as a function of the annealing temperature. From Fig. 2 it can be seen that the width at half height exhibits an inverse variation to that of the crystallite size with the increase in T_A, on the one hand. On the other hand, as annealing temperature increases from 400 °C to 450 °C the crystallite size of ZnO/8%F/1%Co/3%Mg was from 17.221 nm to 12.857 nm (see Table 1), respectively. In addition, above 450 °C up to 550 °C we notice an increase in the values of D of a value equal to 20.516 nm (T_A = 550 °C). Based on the work of Guermat et al. (**Guermat et al., 2020**) the similar evolution was found for temperature equal to 300 °C up to 400 °C values of D is from 32 nm to 61 nm, respectively. This behavior can be explained by coalescence of the crystallite of the thin films to improvement with oxygen diffusion (**Guermat et al., 2020**).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

The transmission spectra of the ZnO/8%F/1%Co/3%Mg thin films were measured as a function of the wavelength (300 - 800 nm) is present in Fig. 3, it shows the optical transmission spectra of the ZnO/8%F/1%Co/3%Mg layers deposited at different annealing temperatures.

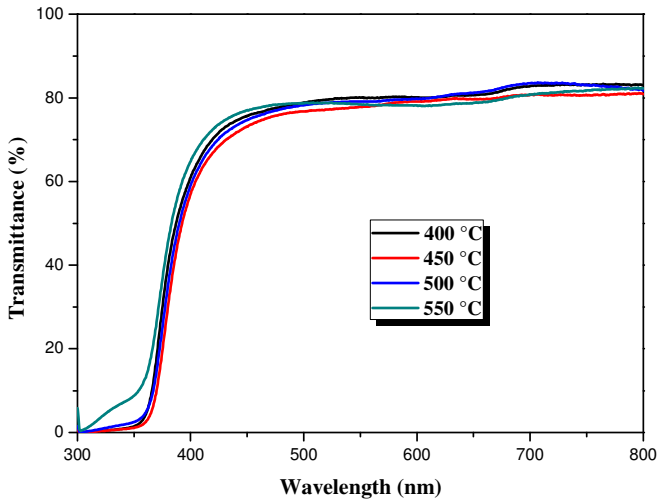


Fig. 3. Variation of transmittance spectra with wavelength of ZnO/8%F:1%Co:3% Mg thin films annealed at different temperatures.

Annealing temperature, (°C)	Max. T(%) for λ = 800 nm, (%)	Thiknesss, (nm)
400	80.90	586
450	81.70	538
500	82.30	491
550	83.10	443

Table 2. Average values of transmission in the visible region for thin films based on ZnO/8%F/1%Co/3%Mg for different T_A.

As can be seen, the transmittance increase from 80.9% to 83.1% for T_A of 400 °C to 550 °C, respectively. This behavior is observed by Refs. (**Guermat et al. 2020; Zahedi et al. 2013**), who confirm the improvement in the transmittance of ZnO/8%F/1%Co/3%Mg-based films as a function of the temperature in the visible region (300 - 800 nm). In addition, this increase in transmittance is probably due to the reduction in the thickness of the films of 586 nm to 443 nm (Table 2) .

In addition, the values of the band gap of coating materials were calculated by using Tauc's equation which can be written for direct transition semiconductor as (**Guermat et al., 2019, 2021**):

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g) \qquad (2)$$

Where B is a parameter that depends on the transition probability Eg is the optical band gap energy of the material, hν is the photon energy and n is an index that characterizes the optical absorption process and is theoretically equal to 2 and ½ for indirect and direct allowed transitions respectively. By plotting $(\alpha h\upsilon)^2$ as a function of hν, we can determine by extrapolation until $((\alpha h\upsilon)^2 = 0)$ (see figure 4), the obtained values of Eg are reported in Fig. 4.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

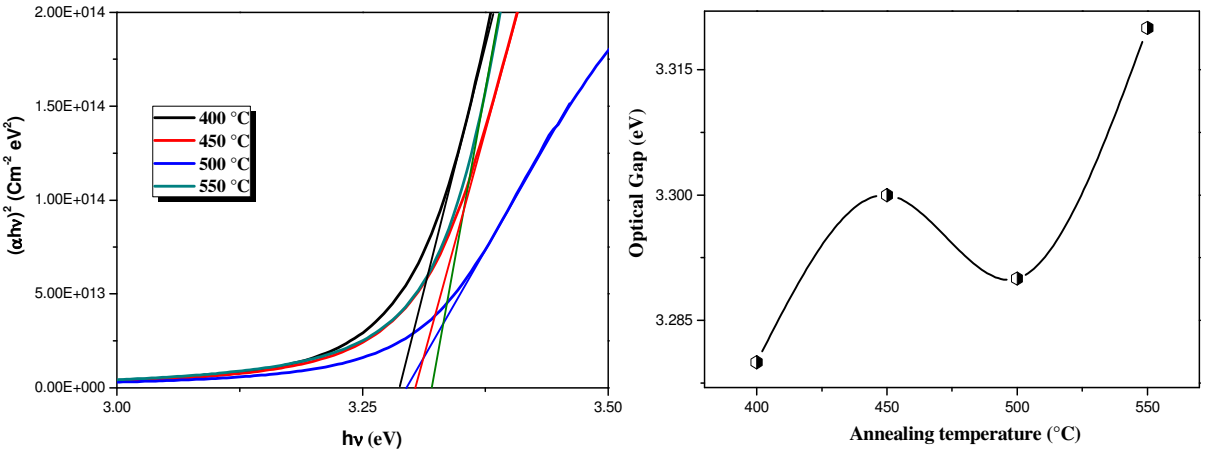


Fig. 4. Typical variation of $(\alpha h\upsilon)^2$ as a function of photon energy hυ and optical gap as a function of annealing temperature.

From Fig. 4 we see the Eg values obtained are in the range of 3.28 eV - 3.32 eV for our films. This variation of the optical gap of our thin films is in good agreement with the values found in the literature (**Guermat et al. 2020**).

By plotting ln(α) as a function of hυ, we can access the determination of the value of Urbach's energy (E_U) as shown in Fig. 5.

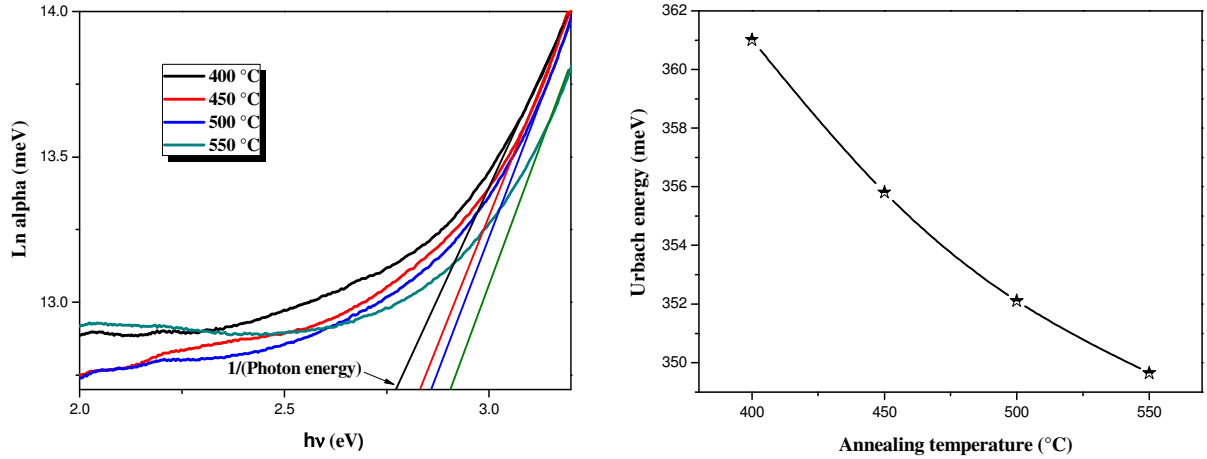


Fig. 5. Variation of ln alpha as a function of photon energy hυ and urbach energy of ZnO/8%F/1%Co/3%Mg thin films with annealing temperature.

From Fig. 5, we notice a decrease in E_U (disorder) from 360.98 meV to 349.66 meV as a function of T_A from 400 °C to 550 °C, respectively. This behavior has been found by several authors (**Guermat et al. 2020; Zhang et al. 2014**). In addition, As can be seen in Fig. 5, that a minimum Urbach energy were reached with ZnO/8%F/1%Co/3%Mg thin film at 550 °C, which means that this temperature of was adequate for less disorder as it was expressed in the literatures (**Guermat et al. 2020; Zhang et al. 2014**). This can be explained by increasing of the crystallite size (Table 1).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

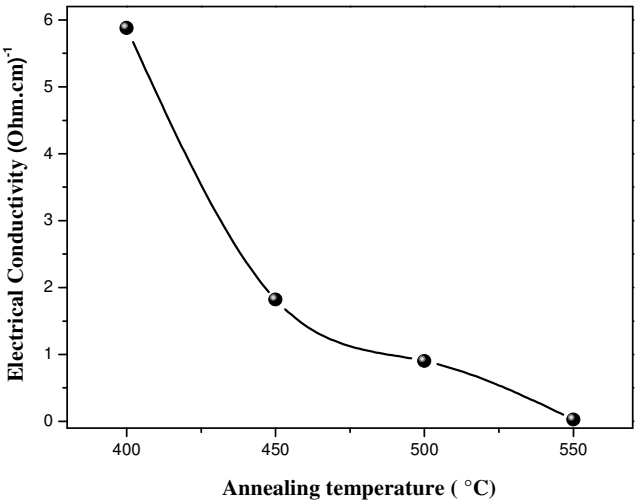


Fig. 6. Variation of the electrical conductivity (σ) of our films produced as a function of the T_A.

The result shows the electrical conductivity (σ) of the ZnO/8%F/1%Co/3%Mg thin film decrease (from 5.920 $(\Omega.cm)^{-1}$ to 0.038 $(\Omega.cm)^{-1}$) as the annealing temperatures. The decrease in electrical conductivity as a function of T_A is probably due to the decrease in the thickness of layers (Table 2), the strain (less defects) and disorder (Fig. 5).

Conclusion:

ZnO/8%F/1%Co/3%Mg thin films were prepared by spray pyrolysis method, and it was thermally annealed at different temperatures of 400, 450, 500 and 550 °C. The structural, optical and electrical properties of the ZnO/8%F/1%Co/3%Mg thin films were characterized using XRD, UV-vis spectrophotometer and four points probe method. The whole obtained films have a polycrystalline wurtzite structure and are mainly (100) oriented. We have observed an improvement in the films crystallinity with increasing annealing temperature up to 550 °C (D = 20.516 nm). All films have an average transmittance is about 80%, in the visible region. The bandgap varied from 3.28 eV to 3.32 eV with annealing temperature. The maximum value of the electrical conductivity is 5.920 $(\Omega.cm)^{-1}$ was obtained for the film annealed at 400 °C. The best estimated structural and optical results are achieved in annealed ZnO/8%F/1%Co/3%Mg film at 550 °C.

References:

Guermat N., Daranfed W., Mirouh K. (2020), *Extended Wide Band Gap Amorphous ZnO Thin Films Deposited by Spray Pyrolysis,* Annales de Chimie - Science des Matériaux **44(5):** 347 – 352. https://doi.org/10.18280/acsm.440507

Vittal V., Ho K.C. (2017), *Zinc oxide based dye-sensitized solar cells: A review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews **70:** 920-935.

Daranfed W., Guermat N., Bouchama I., Mirouh K., Dilmi S., Saeed M.A. (2019), *Effect of the deposition times on the properties of ZnO thin films deposited by ultrasonic spray pyrolysis for optoelectronic applications*, Journal of Nano- and Electronic Physics **11(6):** 6001-6005. http://doi.org/10.21272/jnep.11(6).06001

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Anta J.A., Guillén E., Tena-Zaera R. (2012), *ZnO-based dye-sensitized solar cells*, Journal of Physical Chemistry C **116:** 11413-11425.

Galstyan V., Comini E., Baratto C., Faglia G., Sberveglieri G. (2015), *Nanostructured ZnO chemical gas sensors*, Ceramics International **41:** 14239-14244.

Guermat N., Daranfed W., Mirouh K., Toumiat Z., Brabri H. (2019), *Investigation of properties thin films ZnO and SnO_2 prepared with spray pyrolysis*, The International Conference on Sustainable Systems and Applications, Tebessa –Algeria, IEEE Xplore Publication, 01 – 04. doi:10.1109/ICSRESA49121.2019.9182484.

Arakelova E., Khachatryan A., Kteyan A., Avjyan K., Grigoryan S. (2016), *ZnO film deposition by DC magnetron sputtering: Effect of target configuration on the film properties*, Thin Solid Films **612:** 407-413.

Kumari N., Patel S.R., Gohel J.V. (2018), *Optical and structural properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis for enhanced efficiency perovskite solar cell application*, Optical and Quantum Electronics **4:** 1 – 22.

Guermat N., Daranfed W., Bouchama I., Bouarissa N. (2021), *Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films*, Journal of Molecular Structure **1225:** 129134. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129134

Khalfallah M., Guermat N., Daranfed W., Bouarissa N., Bakhti H. (2020), *Hydrophilic nickel doped porous SnO_2 thin films prepared by spray pyrolysis*, Physica Scripta **95(9):** 095805. https://doi.org/10.1088/1402-4896/aba8c5

Daranfed W., Mirouh K., Guermat N., Khalfallah M. (2018), *Effect of film thickness on the structural and optical properties of SnO_2 thin films prepared by ultrasonic spray pyrolysis*, International Conference on Communications and Electrical Engineering, El Oued – Algeria, IEEE Xplore Publication, 01-04. doi:10.1109/CCEE.2018.8634557.

Liu Y., Zhang Z., Gao H., Zhang H., Mao Y. (2019), *A novel inorganic hole-transporting material of $CuInS_2$ for perovskite solar cells with high efficiency and improved stability*, Organic Electronics **75:** 105430.

Tuzluca F.N., Yesilbag Y.O., Ertugrul M. (2018), *Synthesis of In_2O_3 nanostructures with different morphologies as potential supercapacitor electrode materials*, Applied Surface Science **427:** 956-964.

Daranfed W., Guermat N., Mirouh K. (2020), Experimental study in the effect of precursors in Co_3O_4 thin films used as solar absorbers, Annales de Chimie - Science des Matériaux **44(4):** 121 – 126. https://doi.org/10.18280/acsm.440207

Darenfad W., Guermat N., Mirouh K. Bouabellou A. (2021), *Effects of Ni-doping on structural, morphological, optical and electrical properties of Co_3O_4 thin films*, 2ème Séminaire international sur les sciences de la matière (physique et chimie), 17–18 Septembre, Oran - Algerieq.

Daranfed W., Aida M.S., Hafdallah A., Lekiket H. (2009), *Substrate temperature influence on ZnS thin films prepared by ultrasonic spray*, Thin Solid Films **518:** 1082–1084.

Daranfed W., Aida M.S., Attaf N., Bougdira J., Rinnert H. (2012), *Cu_2ZnSnS_4 thin films deposition by ultrasonic spray pyrolysis*, Journal of Alloys and Compounds **542:** 22-27.

Zahedi F., Dariani R.S., Rozati S.M. (2013), *Effect of substrate temperature on the properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis*, Mater. Scie. in Semi. Proce.**16:** 245–249.

Zhang R., Hummelgard M., Olin H. (2014), *A facile one-step method for synthesising a parallelogram-shaped single- crystalline ZnO nanosheet*, Mate. Scien. and Engi.: B **184:** 1–6.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

SPECTROSCOPIC ELLIPSOMETRY INVESTIGATION OF ITO THIN FILM ON A GLASS SUBSTRATE

Abdelhamid BOUNEGAB [1]
1. PhD, Electronic and Telecommunications Department, University Kasdi Merbah of Ouargla, Algeria, e-mail: bounegab.abdelhamid@univ-ouargla.dz

Mohammed BOULESBAA [2]
2. MCA, Electronic and Telecommunications Department, University Kasdi Merbah of Ouargla, Algeria, e-mail:boulesbaa.mohammed@univ-ouargla.dz

Abstract:

Indium tin oxide (ITO) was used as transparent conducting oxides. ITO thin films are an n-type transparent oxide semiconductor for assembled p-n hetero-junction with a large optical bandgap. The ITO thin films are used in field-effect transistors, organic light-emitting diodes, solar cells, and other applications. In this work, the experimental spectroscopic ellipsometry (SE), Psi (Ψ), and delta (Δ) values are acquired as a function of wavelength range 380–900 nm. The optical modeling analysis of glass/ITO was represented using a two-layer model, with a rough overlayer on the top of the main layer and without roughness using SE. The SE is an optical technique that measures the change in the polarization state of light reflected from the surface. Therefore, the refractive index, the extinction coefficient, thickness, and absorption coefficient of the ITO thin film were determined. To this, the General oscillator model is used for modeling film to calculate the optical constants of the ITO film, and the Cauchy model is used for modeling the glass layer. As a result, two layers of glass/ITO represent the best model with roughness. The MSE error is equal to 2.578. The value of thickness, roughness, the refractive index, the extinction coefficient, and resistivity are 104.84 ± 0.047 nm, 1.87 ± 0.049 nm, 1.96, 0.039, and 0.00014611-± 2.0000E-05 respectively. The prepared film has an absorbing feature and acceptable transparency, which can make it a good candidate for its application in the transparent electronic area.

Key words: ITO thin film, spectroscopic ellipsometry, general oscillator model, transparent electronic, transparency.

Introduction:

Transparent conducting oxides (TCOs) are special semi-conductors that have various interesting properties; especially indium tin oxide (ITO) is an n-type TCO thin film with high optical transparency and high electrical conductivity. All these desirable properties have made ITO film an attractive substrate for use as the p-n junction layers of micro technology. These emergent properties have the potential for great impacts in electronics, optical devices, gas sensors, medicine, and other fields [1-2]. There are many applications of using ITO thin films like in photovoltaic cells devices [3], sensor modules [4], liquid crystal displays devices [5], and red organic light-emitting devices [6]. To obtain ITO thin films there are several deposition techniques such as spray pyrolysis [7], electron beam evaporation [8], sol-gel synthesis [9], Chemical Vapor Deposition (CVD [10], and Physical Vapor Deposition (PVD) [11].

Spectroscopic ellipsometry (SE) has been a powerful tool to characterize thin film to its highly precise and non-destructive nature. In this study, spectroscopic ellipsometry SE has

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

been employed to determine the optical constants of the ITO thin film such as the refractive index, the extinction coefficient, absorption coefficient, and thickness

Problematic:

In this study, we aim to study the ITO thin film and reveal its optical characteristics by high-precision technology of ellipsometry spectroscopic and then to determine the validity of the material study for the application of micro technology

Materials and methods:

The ITO thin film is the tin-doped indium oxide were fabricate on glass with high transparency and conductivity a highly degenerated n-type TCO semiconductor materials The source used in the database of software contains two materials In2O3 and Sn02. Spectroscopic ellipsometry characterization was performed using the Alpha-SE instrument and Complete EASE software. After collecting the measurement data of ITO thin film, the experimental study of ellipsometry (SE) was carried out. We have the experimental spectroscopic ellipsometry (SE) are acquired as a function of wavelength range 380–900 nm as shown in fig2 and fig3. The optical modeling analysis of glass/ITO was represented using a two-layer model, with a roughness overlayer on the top of the main layer and without roughness using SE as shown in fig1. The Drude oscillator model is used for modeling film to calculate the optical constants of the ITO thin film, and the Cauchy model is used for modeling the glass layer. The phase from different optical paths is tracked by the film phase thickness β [12].

$$\beta = 2\pi \frac{d}{\lambda} N_1 \cos\theta_1 \qquad (1)$$

where θ is incidence angle and d is the thickness of the thin film.

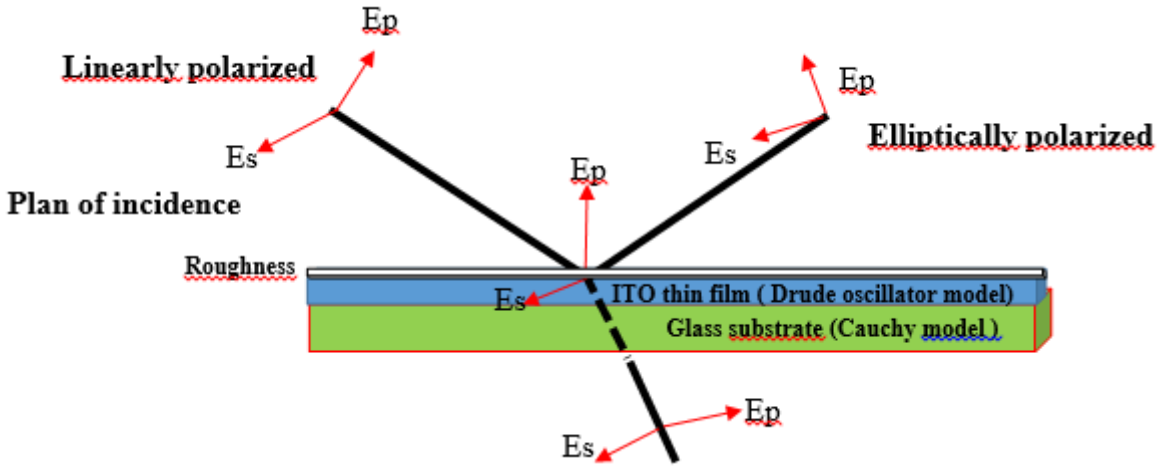


Fig1 . Modelling of ITO thin film and glasse substrate

These ellipsometric angles Δ and Ψ are linked to the complex reflection coefficients R of polarized light (Rp and Rs for respectively a polarization parallel and perpendicular to the plane of incidence) by the following relation [12].

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$\rho = \frac{Rp}{Rs} = \tan\psi \exp^{i\Delta} \qquad (2)$$

The determination of mean square error (MSE) between the experimental and model has been calculated on the following relation [12].

$$MSE = \frac{1}{2N - M}\sum_{i=1}^{N}\left[\left(\frac{\psi_i^{mod} - \psi_i^{exp}}{\sigma_{\psi,i}^{exp}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{mod} - \Delta_i^{exp}}{\sigma_{\Delta,i}^{exp}}\right)^2\right] \qquad (3)$$

Where N is the number of Psi (Ψ) and Delta (Δ), M is the number of fitted parameters in the model and σ is the standard deviations of experimental data points. Finally, the evaluation of results has been obtained by the MSE value

Results and discussions:

The experimental and modeling results show congruence between the curves, which indicates the success of the model in describing the obtained results. The complex index and dielectric function are often used interchangeably. The spectroscopic ellipsometry (SE) is used with alpha-SE ellipsometers from Woollam Company, the details for data collection by measurement operations in the wavelength range 380–900 nm. The modeling Drude oscillator is used for determining the ideal thickness and optical constant. Fig1 and fig2 below are represented the good agreement between the generated data by the model and the experimental data.

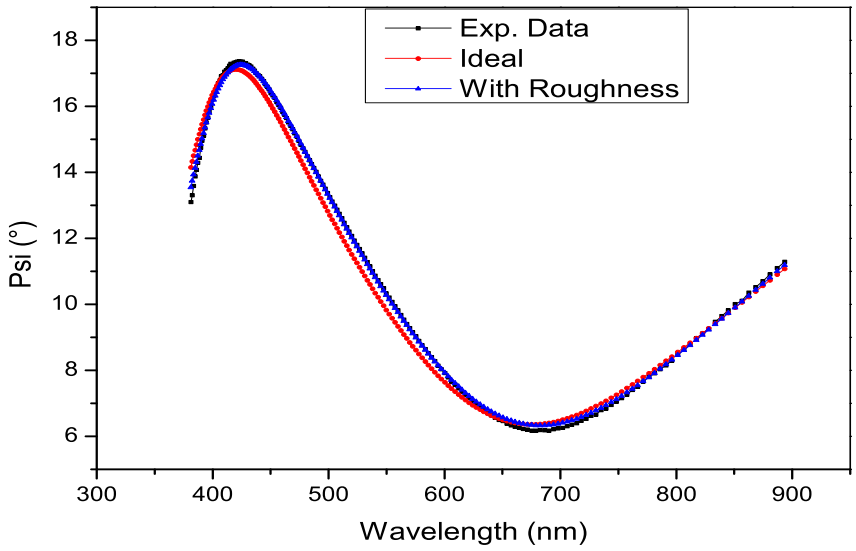


Fig2. : The Psi (Ψ) variation versus wavelength of ITO thin film

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

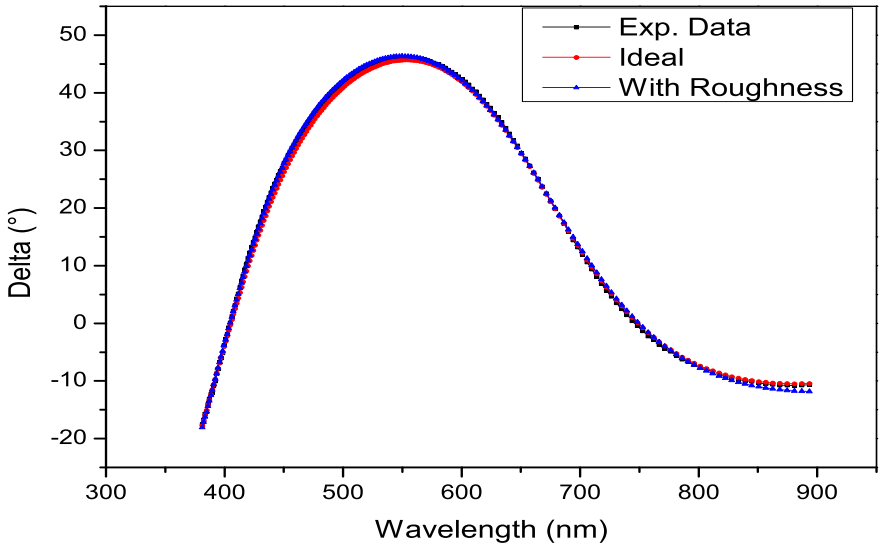


Fig3. : The Delta (Δ) variation versus wavelength of ITO thin film

The SE results shown in fig2 and fig3 when that the MSE error is minimum means that a good model has been used. In this study, the model with roughness is chosen for a low MSE value equal to 2.578 therefore the calculation of refraction index and extinction coefficient are obtained by this model The refractive index and the extinction coefficient at wavelength 632nm in fig3 equal 1.96, 0.039 respectively, these results confirm that ITO is a low absorbing film with high transparency

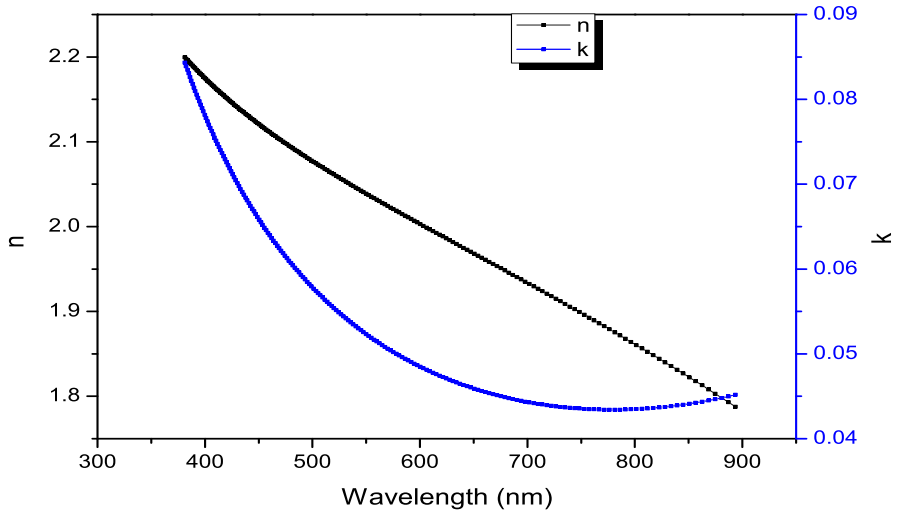


Fig3. : The refractive index and the extinction coefficient variation versus wavelength of ITO thin film

The equation (1) allows us to calculate the film thickness, which is equal to 104.84 ± 0.047 nm, and the thickness of roughness is equal to 1.87 ± 0.049 nm.The resistivity obtained by the Drude model is equal to 0.00014611-± 2.0000E-05.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

After these results, the absorption coefficient shown in fig 4 confirms that ITO thin film is absorbing film.

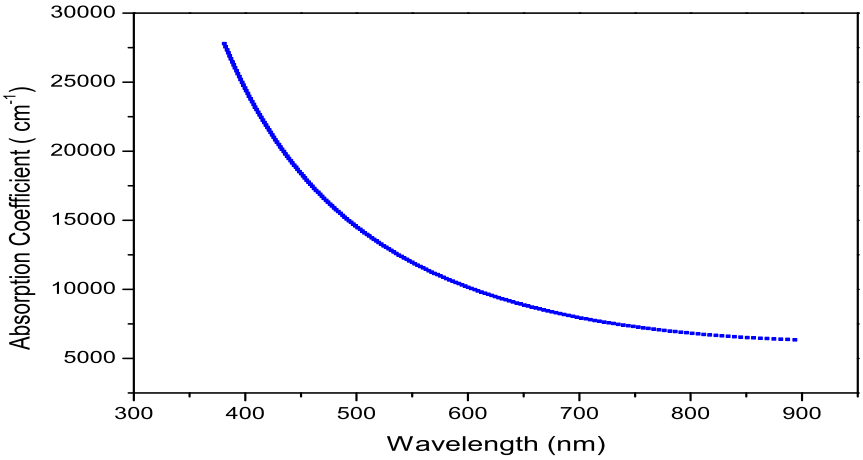


Fig4. : The Absorption coefficient variation versus wavelength of ITO thin film

Fig.5. represents the optical band gap energy (Eg) of the ITO thin film, calculated using absorbance data obtained by SE and presented by the following equation [13].

$$\alpha hv = A(Eg - hv)^n \qquad (4)$$

where α is the absorption coefficient, Eg is the bandgap, hv is photon energy, A is constant and n assumes values of 1/2, 2, 3/2, and 3 for allowed direct, allowed indirect, forbidden direct, and forbidden indirect transitions, respectively.

The correct band gap value is equal to 2.5 e.V determined by the tauc-plot technique.

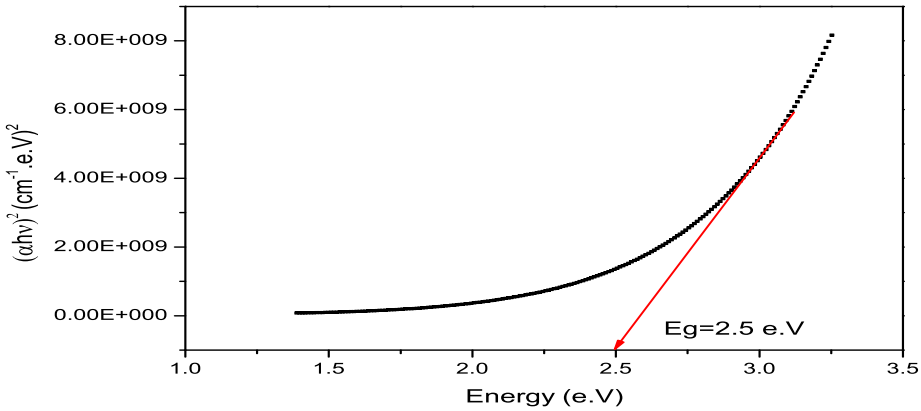


Fig5. Plot of $(\alpha h\upsilon)^2$ versus the photon energy ($h\upsilon$) of ITO thin film

In a word, the optical properties of ITO films are very different from those in the ideal model; this demonstrates that the low MSE has given a good model.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Conclusion :

All studies in this work confirmed the ITO thin films are semi-conducting in nature and spectroscopic ellipsometry is the best method for obtaining the reel optical constant, thickness, and others for a transparent thin film on a glass substrate, which can execute a good candidate in optoelectronic applications. The optical properties of ITO thin film have been studied using spectroscopic ellipsometry (SE). The ITO thin film has an absorbing feature and acceptable transparency, which can make it a good candidate for its application in the transparent electronic area.

References:

[1] **Goswami D.Y., Vijayaraghavan S., Lu S. and Tamm G.** (2004)**,** *Sol. Energy 76,33*

[2] **Masaya C., Masami I., Hiroshi I.. and J.** (2000*),Solar Energy Materials & Solar Cells 64,65.*

[3] **Utsumi K, Matsunga O, Takahata T. Low** (1998), *resistivity ITO film prepared using the ultra high density ITO target. Thin Solid Films;334:30–4.*

[4] **Patel NG, Patel PD, Vaishnav VS.** (2003) *Indium tin oxide (ITO) thin film gas sensor for detection of methanol at room temperature. Sens Actuators B;96:180–9.*

[5] **Antony A, Nisha M, Manoj R, Jayaraj MK**. (2004) *Influence of target to substrate spacing on the properties of ITO thin films. Appl Surf Sci;225:294– 301.*

[6] **Ki, HC., Kim, DG., Kim, SH.et al**. (2012) *Micro lens design for efficiency improvement of red organic light-emitting diode, Journal of the Korean Physical Society 61,1532–1535).*

[7] **Ait Aouaj M., Diaz R., Belayachi A., Rueda F., Abd-Lefdil M.** (2009), *Comparative study of ITO and FTO thin films grown by spray pyrolysis , Materils research Bulletin 44(7):): 1458–1461.:*

[8] **Hsi-Chao Chen, Yi-Ren Chen, Tan-Fu Liu**,(2021) *Photoelectrochemical performance of a UV-cured all-solid-state complementary ITO/WO3/Ta2O5/electrolyte/NiO/ITO electrochromic device deposited by ion-beam assisted electron-beam evaporation,Electrochimica Acta.382(138355),*

[9] **Alam M.J, Cameron D.C**,(2000), *Optical and electrical properties of transparent conductive ITO thin films deposited by sol–gel process,Thin Solid Films, 377–378,455-459*

[10] **.Choi D.S,.Han S.H,.Kim H.K,.Kang S.H,.Kim Y.N,.Yang C.M,.Kim T.Y,.Yoon D.H, Yang W.S.** (2014),*Flexible electrochromic films based on CVD-graphene electrodes Nanotechnology,25Article 395702*

[11] **Sajad Azizi, Mohammad-Bagher Gholivand, Masoud Amiri, Iraj ,**(2020) *Manouchehri, DNA biosensor based on surface modification of ITO by physical vapor deposition of gold and carbon quantum dots modified with neutral red as an electrochemical redox probe, Microchemical Journal, 159*

[12] **Fujiwara H.,**(2007)**,** Spectroscopic ellipsometry: principles and applications, John *Wiley & Sons, Ltd, 101-110*

[13] **Nattestad A, Mozer AJ, Fischer MKR, Cheng Y-B, Mishra A, Baeuerle P**, (2010) Nat Mater;9:31-5.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Evolution of Structure and Mechanical properties of TiCrN Films

Linda AISSANI[1, 2*]
[1]Mater sciences Department, ABBES Laghrour-Khenchela University P.O1252, 40004, Algeria. [2]Laboratory of Active Components and Materials, Larbi Ben M'Hidi University, Oum El Bouaghi 04000, Algeria. *e-mail: lindaaissani2004@yahoo.fr*

Abdenour SAOUDI[3]
[3]*Département de génie mécanique , Université Abbes Laghrour- Khenchela BP 1252, 40004 Algérie.* e-*mail: saoudiabdenour@gmail.com*

Abderrahmane CHERIET[4]
[4] *Laboratory of studies and* development of the Semiconducting and Dielectric Materials, Laghouat University, Algeria. e-mail: a.cheriet@yahoo.fr

Faiza SALHI[1]
[1] PhD student, Mater sciences Department, ABBES Laghrour-Khenchela University P.O1252, 40004, Algeria. e-mail: faiza.salhi40@gmail.com

Abstract:

Transition-metal nitrides have attracted much attention for technological purposes. They are very hard, having good thermal conductivity, and good corrosion and wear resistances. Among them, based titanium nitrides are very well-known materials widely applied as hard wear resistant protective coatings for cutting tools and other components. The addition of Cr to chromium enhances mechanical properties, and increases significantly the oxidation resistance which is due to the formation of a dense TiN and CrN phases.

In this work, we investigated the effect of Cr content on the structure and properties of Ti-N coatings deposited by magnetron sputtering. The structural and morphological properties of TiCrN films were investigated, and followed by a detailed investigation on the mechanical properties of Ti-N coatings. By varying the Cr percentage, the structure and the hardness of Ti-N films were evaluated in a wide range. With rising Cr concentration, the structure changed from pure TiN at 10 % of Cr to a mixture of TiN and CrN at 30 % Cr. The mechanical parameters (H, σ, E) are largely improved in comparison with binary films, especially at 40 % Cr then decreased.

Keywords: TiCrN thin films; Magnetron sputtering; microstructure, hardness

Introduction:

Coatings based transition metal nitrides (Ti, Cr, V, Nb…) produced by PVD are renowned for increasing the service life of cutting tools and experienced a rapid industrial development. Their mechanical properties have been the subject of many studies. The first reason for the development of nitride-based deposits is the surface hardening generated by this thin films. The authors agree on hardness values of the order of 25 GPa for TiN [1-5] more than CrN which is "softer" with a hardness

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

varying between 18 and 23 GPa depending to the deposition conditions [6 -10]. Directly related to the morphology, the hardness varied with different conditions, Ti-N films have been generally investigated [11].

However, this binary coatings are unable to meet the increased requirement from the industrial development technology and groups of elements have been introduced into the TiN coatings in an advanced attempt to make changing in a deposition technique and to add third element (such as Ti, V, Al, Mo, Ni, Zr, Si, C, B, O….), which enhance different properties for these materials [11]. Some studies have interested by one of the most promising candidates is titanium that would form a ternary Cr–Ti–N system.

In this paper, the structural and mechanical properties of Cr-Ti-N system were comparatively investigated with pure CrN and TiN coatings.

Materials and methods:

TiN and Cr-Ti-N coatings have been deposited at a total working pressure (Ar + N_2) of 0.5 Pa using a reactive magnetron sputtering system (NORDIKO type 3500, 13.56 MHz, 1.25 kW). Two separate target discs Cr (99.99 %) and Ti (99.98 %).

The films were deposited onto XC100 steel substrates. The substrates were polished, and ultrasonically cleaned for 5 min (trichloroethylene, methanol and acetone) and dried in air.

The Cr-Ti-N films were deposited by adjusting applied power of Cr and Ti targets from 0 to - 650 W and using a constant working pressure at 0.5 Pa during 120 min with the same ratio of Ar and N_2 flow rates (0.4:0.1). Besides, the substrates had not been heated during deposition, and their resulting temperature value is about 150 °C, which was increased by high ion bombardment energies during deposition. The deposition conditions are shown in Table 1.

The structure of the coatings were investigated by X-ray diffractometer (XRD, SIEMENS, D500) with using Co $_{K\alpha}$ radiation operated at 40 kV. The film thickness and surface morphology of the coatings were determined by means of a scanning electron microscope (SEM, JEOL JSM-5900LV).

The energy dispersive spectroscopy (EDS, Oxford INCA x-act) attached with SEM were used to determine the chemical composition of coatings.

Hardness and Young modulus were measured by means of a nanoindentation tester (MTS XP Nano-indenter). A continuous stiffness measurement (CSM) mode and tip oscillating with 45 Hz frequency and 2 nm for amplitude were used.

Results and discussions:

Structural characterization:

The content of (Cr, Ti, N and O) on the films deposited by various Ti and Cr applied power target determined by EDS are tested to confirm that the total content is 100 % (Table 1). The N/Cr atomic ratio and thickness for Cr-N coating were found as 0.93 and 1.26 µm, respectively.

Other hand, the TiN coating showed an N/Ti atomic ratio of approximately 0.95 and a film thickness's of 1.30 µm. For Cr-Ti-N coatings, we found that if the titanium target's power increased from 260 W to 630 W, causing of Ti content in the coatings rises gradually from 11 to 40 at.%, whereas the Cr content decreases from 40.0 to 10 at.%.

These results reveal that the N content slightly decreased with increasing titanium content, which led to decrease the (N / (Cr + Ti) ratio of Cr-Ti-N coatings under 0.94 and an increase in Ti/Cr ratio from 0 to 4 with increasing Ti applied power. The oxygen contamination in all coatings was found of (2 – 4.6 at. %), which mainly induced in the films and partly replaced the nitrogen.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Table 1. Deposition parameters and chemical composition of the Cr-Ti-N coatings deposited

Film	Ti		Cr		Chemical composition (at.%)				
	P(W)	U(-V)	P(W)	U(-V)	N	Ti	Cr	O	N / Cr+Ti
1	650	900	-	-	47.8	50.0	-	2.2	0.96
2	650	900	310	500	47.4	39.6	10.0	3.0	0.94
3	650	900	630	900	47.3	21.3	30.8	4.6	0.95
4	350	500	630	900	46.4	9.7	40.6	3.3	0.94

Figure 1 shows the diffractogram of TiCrN films deposited with different percentages of Cr. A large peak was observed on the DRX spectrum of the TiN film. By adding Cr, peak (200) appears and becomes narrower; showing that addition of Cr improves crystallization of TiN films. The same result was obtained by X. Ding et al. [7].

It is important to note the appearance of the peak (111) of clear and well-defined TiN at 10 % Cr and less clear at 25 %, . In addition, we observe a translation of the peaks towards the large angles which shows that the TiCrN films contain compressive stresses, results already observed in other studies [8].

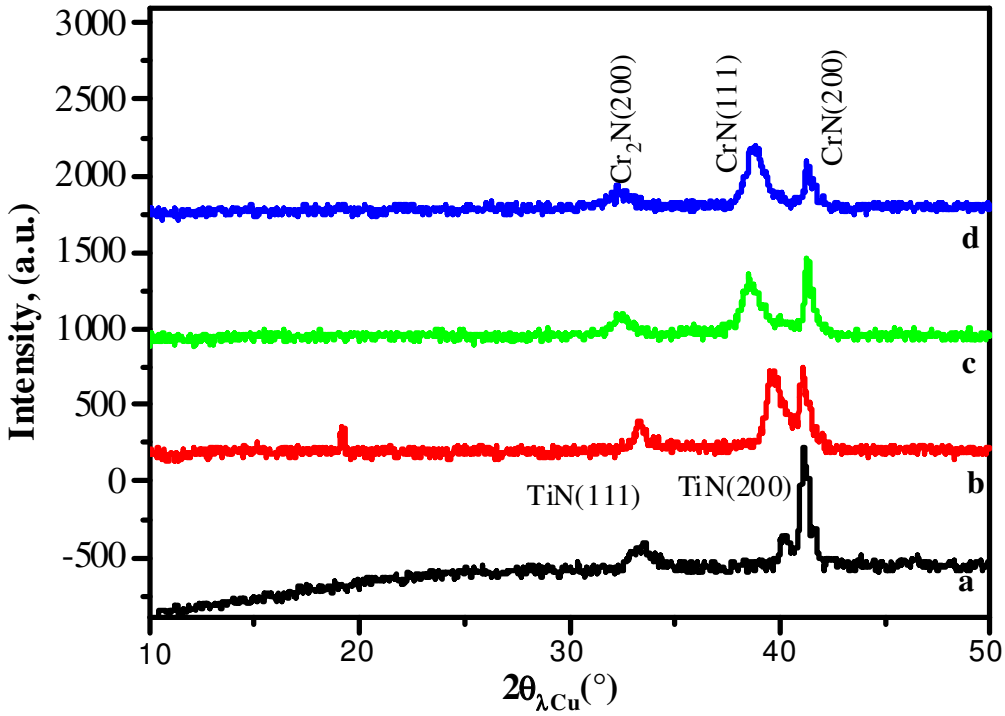


Fig. 1 . XRD difractogram of: a) TiN, b) Ti-Cr (10 at. %)-N, c) Ti-Cr- (30 at. %)-N, d) Ti-Cr (40 at. %) –N films.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

The SEM surfaces of coatings are displayed in **Figure 2**. For TiN coating **(Figure 2(a)),** there exhibits a dense and structure with micro-droplets in the surface morphology. It is found that with increasing Cr content from 20 at. %, a compact and smooth is observed **(Fig. 2(b))**. This structure is related to the multi-component coatings [12].

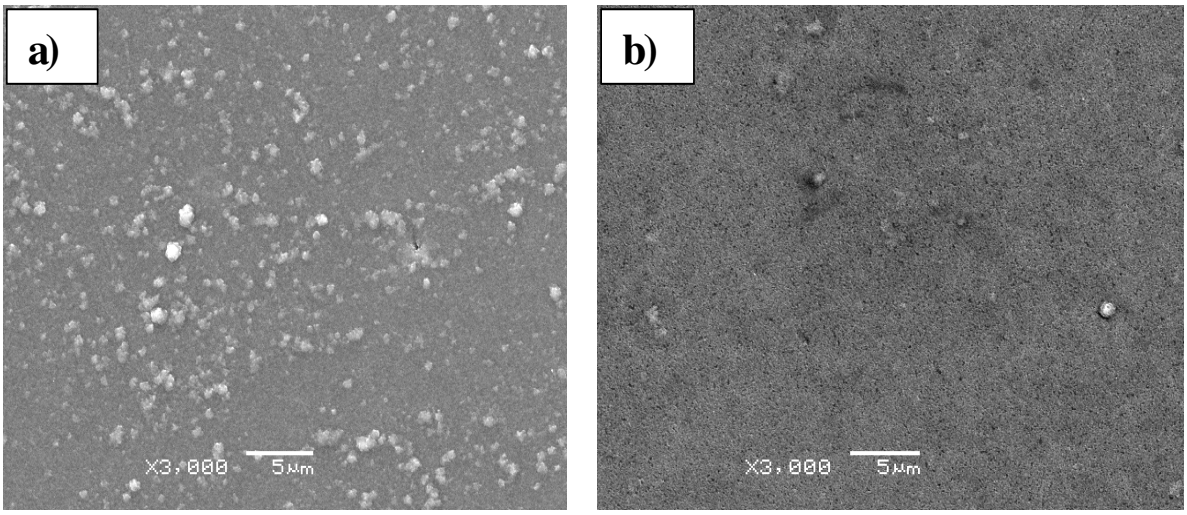


Fig. 2. SEM surface morphologies of: a) TiN, b) Ti-Cr (20 at. %)-N films.

Figure 3 shows the hardness and Young's modulus of TiCrN films as a function of the percentage of Cr. All TiCrN show a high hardness and a high Young's modulus, which vary from 20 to 26 GPa and from 288 to 304 GPa respectively. In addition, these are higher than the values obtained with a single target (TiN). For 30% Cr in the film, the maximum values of hardness and Young's modulus are obtained. These values are lower and demonstrate the effect of the access of Cr on the mechanical properties of the TiN binary system.

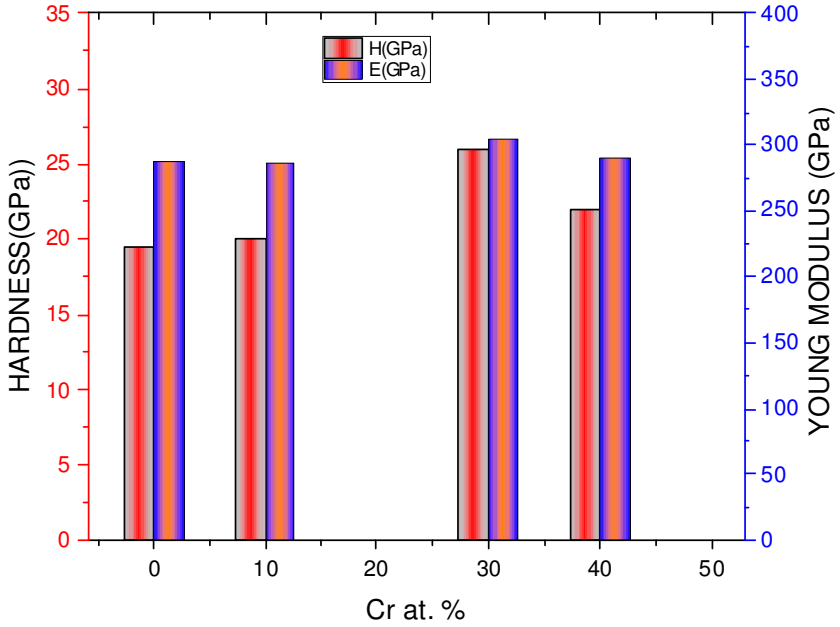


Fig. 3. Hardness and Young's modulus of TiN, Ti-Cr-N films

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Conclusion:

In this study, the percentage of Cr in the films was varied to study their effect on the intrinsic properties of the Ti-N system. In order to change the percentage of Cr in the films, different voltages were applied to the Cr target while keeping the voltage applied to the titanium target at -900 V.
At the end of the results obtained, the following conclusions can be drawn:

- The addition of Cr to the Ti-N system improves its structural properties and morphological. This is because the film become better crystallized and show a dense structure.
- TiCrN films show significant hardness and Young's modulus in the order of 26 GPa and 304 GPa, respectively.

References:

[1] NORDIN M., LARSSON M., HOGMARK S., Surface and Coatings Technology, 106 (1998) 234-
[2] MCINTYRE D., GREENE J.E., HAKANSSON G., SUNDGREN J., MUNZ W.D., Journal of Applied Physics, 67(3) (1990) 1542-
[3] ZHOU Y.M., ASAKI R., HIGASHI K., SOE W. H., YAMAMOTO R., Surface and Coatings Technology, 130 (2000) 9-
[54] ZHANG W. H., HSIEH J.H., Surface and Coatings Technology, 130 (2000) 240-
[5] MASSIANI Y., MEDJAHED A., GRAVIER P., CROUSIER J.P., Thin Solid Films, 217 (1992) 31-
[6] MUSIL J. Surface and Coatings Technology, 125 (2000) 322-
[7] GAHLIN R., BROMARK M., HEDENQVIST P., HOGMARK S., HAKONSSON G., Surface and Coatings Technology, 76-77 (1995) 174-
[8] ODEN M., ALMER J., HAKANSSON G., OLSSON M., Thin Solid Films 377-378 (2000) 407-
[9] ODEN M., ERICSSON C., HAKANSSON G., LJUNGCRANTZ H., Surface and Coatings Technology, 114 (1999) 39-
[10] LOUSA A., ROMERO J., MARTINEZ E., ESTEVE J., MONTALA F., CARRERAS L., Surface and Coatings Technology 146-147 (2001) 268-
[11] Faiza SALHI, Linda AISSANI, Mamoun FELLAH, Ahlam BELAGROUNE, Aleksei OBROSOV, Akram ALHUSSEIN, Surfaces and Interfaces, 2021.
[12] J. Bhatti, M.A. Fazal, A.F. Khan, A.R. Bushroa, M.M. Quazi., Journal of Adhesion Science and Technology, 2016, 30(20), 2224-2235.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

The Quality of Autofocusing Criteria on a Hologram in Off-Axis Digital Holography

Nedjoua REFIS
Institute of Optics and Precision Mechanics, Ferhat Abbas University, Sétif, Algeria,
e-mail: refis.nadjoua@yahoo.fr

Omar CHAAB
Signals and Systems Lab, Faculty of Sciences and technology , Abdel Hamid ibn Badis University, Mostaganem, Algeria, e-mail: omar.chaab@univ-mosta.dz

Abdelkrim BENIAICHE
Institute of Optics and Precision Mechanics, Ferhat Abbas University, Sétif, Algeria,
e-mail: kbenaiche@yahoo.fr

Larbi Bouamama
Institute of Optics and Precision Mechanics, Ferhat Abbas University, Sétif, Algeria, e-mail: larbi_bouamama@yahoo.fr

Abstract:
Optical technic uses light as carrier information for metrological non-invasive purposes.
For this aim, digital holography (DH) is considered as the best contender offering versatile treatment and facilities not offered with the other optical setup where the Amplitude/phase contrast imaging can be achieved simultaneously. Moreover, the concept of most prominent optical imaging can be reproduced, e.g. digital holography microscopy (DHM). Here, DH is used as diagnostic method that allows the determination of the axial position (z-axis) of a dynamic small particles in fluidic volume at a given time. The three-dimensional reconstruction of two acquired holograms at interval time allows to extract the different dynamic parameters of the seeded particles as: field velocity.
In this work, only one-shot acquisition is considered permitting the determination of the spatial-parameter – the axial-location or the "real" distance of these particles in the volume. The location of the particles in depth is given numerically by varying the reconstruction distance during the reconstruction process with the help of autofocus criterion. Twenty (20) criteria are evaluated on experimental hologram amplitude-like sample in off-axis configuration, and then compared, this lead to identify the most valid criteria for a precise and fast refocusing in digital holography.

Key words: Optics, physics, Digital holography, the particles, autofocusing criteria

Introduction:

DH is a fast-growing research domain that is gaining more and more importance.
It has quickly taken the place of conventional optical holography, because it does not require chemical processes; the photoemulsion support is replaced with the optoelectronic CCD/CMOS cameras which permits digital recording of information (holograms) and the reconstruction of dynamically recorded opaque/ transparent object is numerically accomplished by using fast computers. It has several advantages such as high efficiency, simplicity and real time analysis. Moreover, in digital holography, the wavefield is a complex function [33], which allows to calculate both the intensity (amplitude) and the phase. DH [1] is widely used in different domains, e.g., as diagnostic method that allows to know at a given moment the three-dimensional position of small particles in motion in a fluid (blood, water, air, etc. ....) [2,4]. The three-dimensional reconstruction (information retrieval) between different instants allows to extract the different dynamic parameters of these particles (size,

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

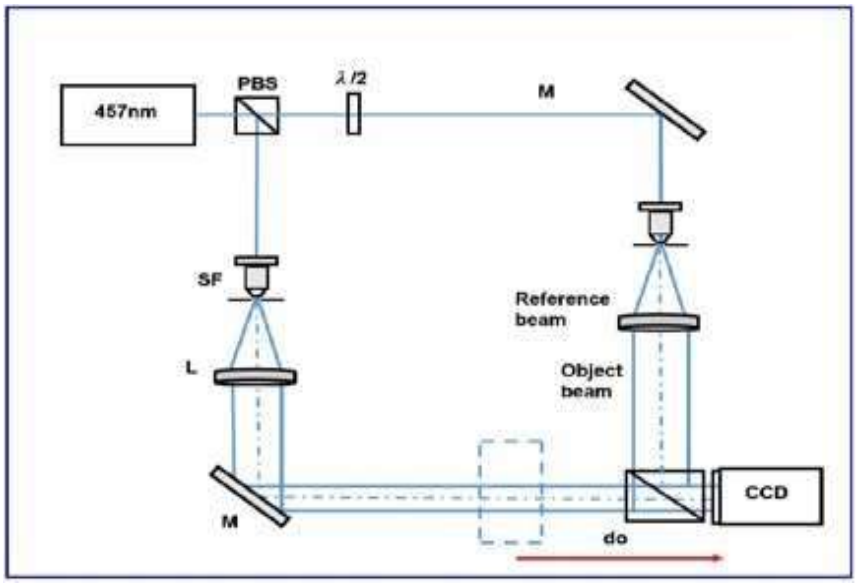
position, speed,) [3]. The numerical reconstruction of the hologram is done by using inverse diffraction process or in some specific case for quasi-spherical particle shape the inverse problem approach is adopted [34]. The later method offers a high accuracy in the detection of the position of the particles in inline configuration compared to other more classical methods in holography. It also allows an accuracy improvement on the position according to the depth direction of the beam. The location of the particles in depth is given numerically by varying the reconstruction distance during the reconstruction process. Several autofocusing criteria are then used to determine the distance of these particles [5,28,31,32]. In this work, we are interested in locating the "real" distance of these particles. Twenty (20) autofocus criteria are compared with the application on amplitude objects from off-axis holographic data to evaluate the quality of these criteria.

Problematic:

Autofocusing is a key process in digital holographic imaging; it has been successfully used to locate the image focal plane(s) of various sample. A widely agreed upon auto-focusing method is to digitally refocus a hologram utilizing different z-distances by varying the reconstruction distance and by applying the criterion to region of interest(s) to obtain the focus curve , in which the focus is found by searching the maximum (or minimum) for that given hologram. The autofocusing criteria used until now present problems when applied to objects of different optical properties: opaque or transparent. A proper autofocus criterion should usually be unimodal over a range of z-distances and be precise for different types of patterns and optical properties. In addition, it does not show the polarity problem i.e., for the same focus measure and whatever the object type, the focus location is invariant, which can be only peak or only valley. This adds another difficulty for selecting the focus measure. The question that arises what are the most valid autofocusing criteria to determine the exact distance of the holographic particles?

Materials and methods:

DH process is divided two steps :the first consists of recording with a CCD sensor of the interference resulting from the superposition of a reference wave and the object wave as shown in experimental setup proposed by Kara and al [8] (see Fig 1).



Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Fig1. Experimental setup, PBS: polarized beam splitter $\lambda/2$: half-wave plate, Ob: microscope objective, SF: spatial filter, L: collimator objective, M: mirrors, CCD: recording sensor [8]

The specifications of the system components are as follows: laser source of wavelength λ=457nm and the CCD sensor which has an array of (1024x1344) pixels with a pixel size of (6.45 x 6.45) μm^2 and quantization on 8-bits. A laser emitting in the blue provides a beam that is split in two using a cubic splitter to obtain the reference beam and the object beam. Both beams are expanded, collimated and filtered by microscope objectives, spatial filters and lenses. The plane reference wave $R(x_h, y_h)$ is passed directly to the sensor at an angle of incidence that produces an off-axis recording [11], (x_h, y_h) denote the coordinates of the hologram plane. The object beam $U(x_h, y_h)$ passes through the particle plane and is combined with the reference beam on the sensor plane located at a distance d=300 mm from the object (opaque particle with an average diameter of about 150μm) producing the phenomenon of interference which carries information and digitally stored as 2D arrays, hologram $h\ (x_h, y_h)$. In the second stage: the reconstruction is achieved by simulating numerically the traditional holography: (i) illuminating by the same reference wave of the recording process (ii) simulates the process of inverse diffraction. In this work, the angular spectrum method (ASM) [13,6] is used instead to reconstruct the complex amplitude $U(x, y, z)$ of the object which can be expressed as follows

$$U(x, y, z) = \mathcal{F}^{-1}\left[\mathcal{F}\left(h(x_h, y_h)R(x_h, y_h)\right).w(f_x, f_y).H(f_x, f_y; z)\right] \quad (1)$$

$$H(f_x, f_y; z) = \begin{cases} e^{jkz\sqrt{1-(\lambda f_x)^2-(\lambda f_y)^2}} & , \sqrt{f_x^{\,2} + f_y^{\,2}} < \frac{1}{\lambda} \\ 0 & , \text{otherwise} \end{cases} \quad (2)$$

where $\mathcal{F}$ and $\mathcal{F}^{-1}$ define the direct and the inverse Fourier transforms respectively, $j = \sqrt{-1}$, λ is the wavelength, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ is the corresponding wavenumber, (x, y) are transverse image coordinates, z is the numerical propagation distance, $w(f_x, f_y)$ is an appropriate windows in frequency domain (f_x, f_y) and $H(f_x, f_y; z)$ represents the optical transfer function.
The intensity $I\ (x, y, z)$ and the phase $\phi\ (x, y, z)$ of the holographic reconstructed image are given as follows

$$I(x, y, z) = |U(x, y, z)|^2 \quad (3)$$

$$\phi(x, y, z) = \arctan\left\{\frac{Im[U(x,y,z)]}{Re[U(x,y,z)]}\right\} \quad (4)$$

Im, Re denote respectively the imaginary and the real part of a complex distribution.
Our contribution is a continuation of the previously published work by Kara and al [8], the reconstruction/recorded distance of the hologram used in the experiment is $d_o = 300$mm. In figures (**Fig2 (a), (b)**) represent the Amplitude and Phase images of the reconstructed particle.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

For our use the scanning distance has been changed in the range $d_r = (d_o \pm 70)_{mm}$ with a scanning step of $1\ mm$ also the region of interest ROI is about $(141\ pixel)^2$ centered around the particle. We mention that the area (ROI) covers completely the particle image.

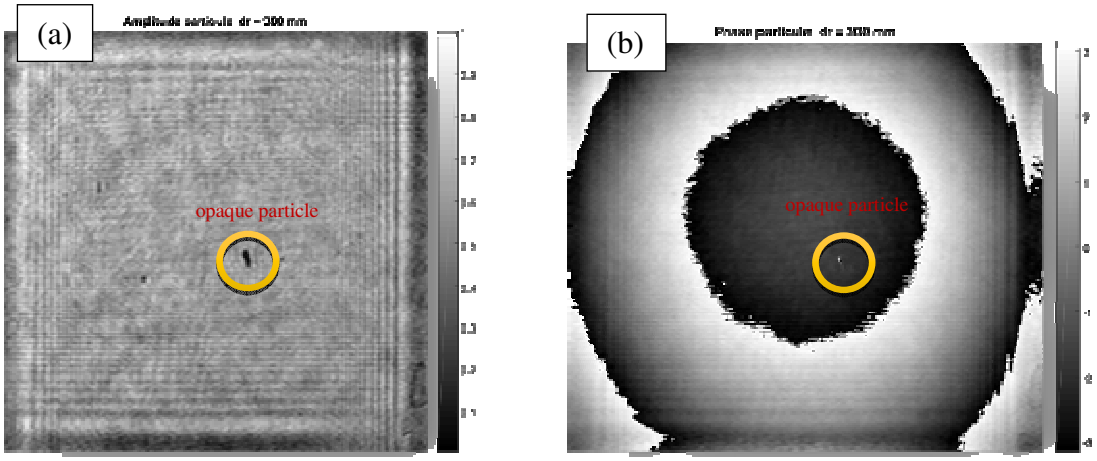


Fig2. (a) Amplitude image of the reconstructed particle at distance Ĭ, (b) Phase image of the reconstructed particle at distance $300\ mm$ [8]

In this work, several autofocusing criteria have been proposed to determine the location of this particle where amplitude-contrast reconstruction is applied with the help of equations (1–3). These criteria are grouped in **table1** under derivative based, statistics based, Laplacians based and others.

Notation	Autofocusing criteria
VAR	Gray-level variance [16]
CHEB	Chebyshev's moments [20]
TC	Tamura coefficient [22]
GI	Gini index [18]
Md	the integrated amplitude modulus [23]
DCT	DCT Energy Ratio [24]
TENG	Tenengrad [15,29]
DCTR	DCT Reduced Energy Ratio [10]
WHT	Weighted walch-hadamard transform [17]
BREN	Brenner gradient [30]
GDER	Gaussian derivative [19]
RC	Complex Report [21]
VOLS	Correlation based on standard deviation [26]
VOLA	Vollath's autocorrelation [27]
ENTROPY	Histogram entropy [25]
Cen	Absolute central moment [7]
LAP_MOY	Laplacian moyen [12]
LAP_MAX	Laplacian max [8]
LAP_GS	Laplacian of gaussian [9]

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Sgradi	Squared gradient [14]

Table1. Autofocusing criteria used for comparison

Results and discussions:

In this section, we will apply twenty (20) autofocusing criteria to the scanning reconstructed amplitude image; the focus curves are shown in **Figs (3–6)**. **Fig. 3** shows a maximum peak for the criteria Sgradi when the focusing plane is reached at a distance $d_r = 300\ mm$. The criteria LAP_MOY, LAP_MAX, LAP_GS shows a non-symmetrical and non-regular curve but the focus plane is coincident with the other maximums.

In figure (**Fig4**) shows a minimum peak for the criteria Cen when the focusing plane is reached at $d_r = 300\ mm$. and non-symmetrical and non-regular curve for the criteria ENTROPY, VOLS, VOLA and the criteria GI for figure (**Fig5**).
In figures (**Fig5, Fig6**) the result is very different, they show a regular Gaussian shape with a contrasting peak or valley for VAR, CHEB, TC, DCT, TENG, DCTR, WHT, BREN, GDER and RC, but Md is reached at the minimum (valley).

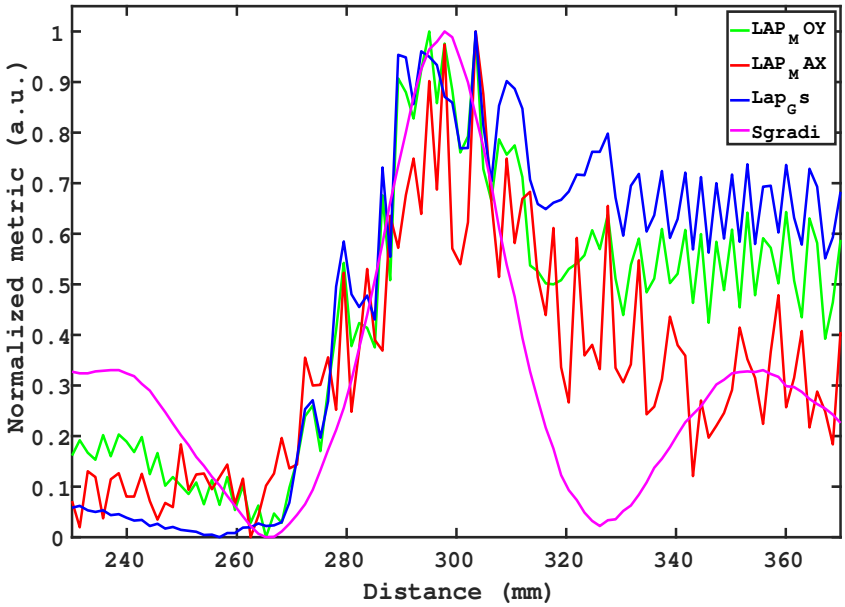


Fig3. Comparison of autofocusing criteria (LAP_MOY, LAP_MAX, LAP_GS, Sgradi) as a function of reconstruction distance for the opaque particle, applied to the reconstructed amplitude

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

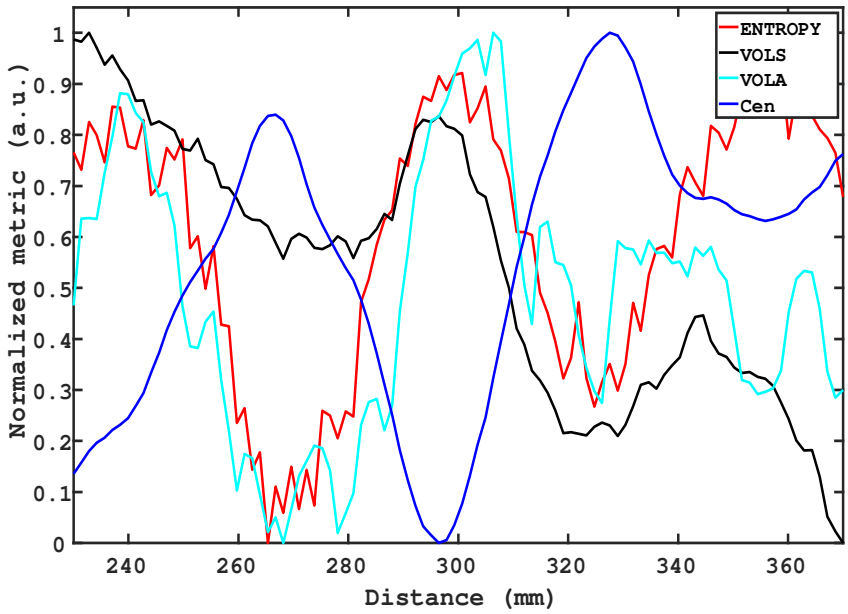


Fig4. Comparison of autofocusing criteria (ENTROPY, VOLS, VOLA, Cen) as a function of reconstruction distance for the opaque particle, applied to the reconstructed amplitude

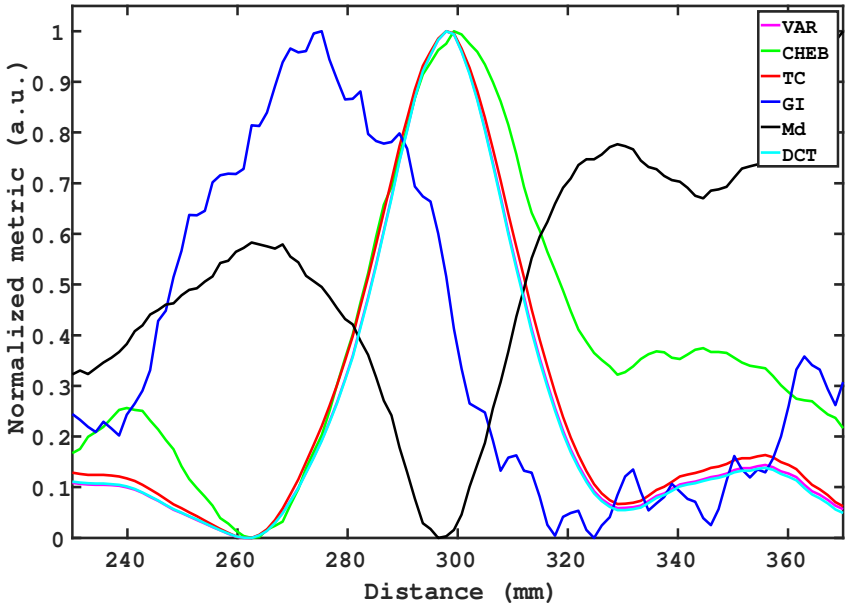


Fig5. Comparison of autofocusing criteria (VAR, CHEB, TC, GI, Md, DCT, TENG, DCTR, WHT , BREN, GDER, RC)as a function of reconstruction distance for the opaque particle, applied to the reconstructed amplitude

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

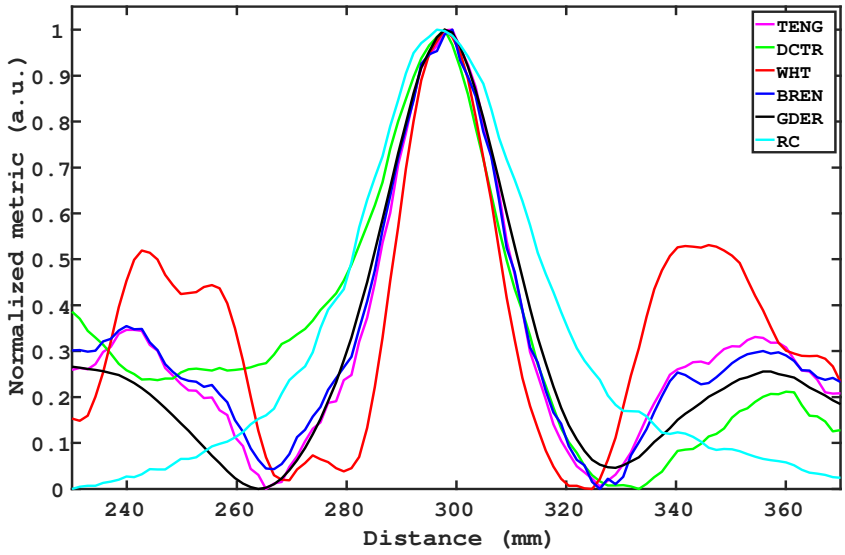


Fig6. Comparison of autofocusing criteria (TENG, DCTR, WHT, BREN, GDER, RC)as a function of reconstruction distance for the opaque particle, applied to the reconstructed amplitude

Conclusion:

This study proposes the quality of focusing criteria for particle imaging in off-axis digital holography. A set of twenty (20) autofocusing criteria were applied to the amplitude image and compared to determine the exact distance of these particles, in some of the previous autofocusing criteria, the polarity, i.e., the search for the peak or valley as a function of depth either a maximum or a minimum peak.

These criteria are consistently able to show a smooth curve with a peak or a valley at the right focal distance (Sgradi, Cen, VAR, CHEB, TC, DCT, TENG, DCTR, WHT, BREN, GDER, and RC); but (Cen, Md) show a minimum peak this is the reason why they are of great value. Other autofocusing criteria (LAP_MOY, LAP_MAX, LAP_GS, ENTROPY, VOLS, VOLA, GI) non-symmetrical and non-regular curve. Despite the number of criteria developed by the different teams working on the problem much remains to be done in terms of exact localization, especially in the case of marker particles. Future work will look at such an approach for high-velocity autofocusing in digital holographic particle imaging.

References :

[1] **Schnars. U and Jüptner. W** (1994), Direct recording of holograms by a CCD target and numerical reconstruction, Applied optics, (33):179-181.

[2] **Bishara .W, Zhu .H, and Ozcan. A** (2010), Holographic opto-fluidic microscopy, Opt. Express,(18) :27499–27510.

[3] **Tian. L, Loomis. N, Domínguez-Caballero.J. A., and Barbastathis. G** (2010), Quantitative measurement of size and three-dimensional position of fast-moving bubbles in air-water mixture flows using digital holography, Appl. Opt, (49):1549–1554.

[4] **Meng .H, Pan. G, Pu.Y. and Woodward.S. H** (2004), Holographic particle image velocimetry: from film to digital recording, Meas. Sci. Technol, (150):673-685.

[5] **Pertuz. S** (2013), Modeling and applications of the focus cue in conventional digital cameras, PhD thesis, Rovira I Virgili University Tarragona.

[6] **Zhaomin. W, Weijuan. Q, Fang. Y, Yongfu. W, Asundi. A** (2015), A New Autofocus Method Based on Angular Spectrum Method in Digital Holography, The International conference. proceedings of SPIE.

[7] **Shirvaikar. M. V** (2004), An Optimal Measure for Camera Focus and Exposure, Proceedings of the IEEE SSST.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

[8] **Kara. S, Bouamama. L, Bahloul. D and Picart. P** (2017), Quality assessment of refocus criteria for particle imaging in digital off-axis holography, Appl. Opt, (56):159–166.
[9] **Sotak, G. E and Boyer. K. L** (1989), The Laplacian-of-gaussian kernel: A formal analysis and design procedure for fast, accurate convolution and full-frame output, Computer Vision, Graphics, and Image Processing, (48): 147–189.
[10] **Lee. S-Y, Yoo. J-T, Kumar. Y and Kim. S-W** (2009), Reduced Energy-Ratio Measure for Robust Autofocusing in Digital Camera, IEEE Signal Processing Letters, (16): 133–136.
[11] **Leith. E.N and Upatnieks. J** (1962), Reconstructed wavefronts and communication theory, Journal of the Optical Society of America, (52):1123-1130.
[12] **Langehanenberg. P, Kemper .B, Dirksen. D, Bally. G. V** (2008), Autofocusing in digital holographic phase contrast microscopy on pure phase objects for life cell imaging, Appl. Opt, (47): D176-D185.
[13] **Chaab. O** (2013), Optimisation des paramètres techniques d'un montage d'holographie digitale, Thèse de Doctorat en sciences. Université Ferhat Abbas - Sétif.
[14] **Santos. A, Solórzano. C, Vaquero. J.J, Pena. J.M, Malpica. N, Pozo. F** (1997), Evaluation of autofocus functions in molecular cytogenetic analysis. J Microsc (188):264–272.
[15] **Tashlinskii .A.G, Safina .G.L, Voronov .S.V** (2012), Pseudogradient optimization of objective function in estimation of geometric interframe image deformations, Pattern Recognit. Image Anal, (22): 386–392.
[16] **Ma .L, Wang .H, Li .Y, Jin .H** (2004), Numerical reconstruction of digital holograms for three-dimensional shape measurement, J. Opt. A: Pure Appl. Opt, (6):396-400.
[17] **Guo. L, Cao.X. and Liu. L** (2019), A novel autofocus measure based on weighted Walsh Hadamard transform, IEEE Access, (7): 22107-22117.
[18] **Memmolo. P, Paturzo. M, Javidi .B, Netti .P.A and Ferraro .P** (2014), Refocusing criterion via sparsity measurements in digital holography, Opt. Lett, (39) :4719–4722.
[19] **Geusebroek .J, Cornelissen .F, Smeulders .A. W. M and Geerts .H** (2000), Robust autofocusing in microscopy, *Cytometry*, (39):1–9.
[20] **Yap .P. T, Raveendran .P** (2004), Image focus measure based on chebyshev moments, IEE Proc–Vis, Image Signal Process, (151):128–136.
[21] **Grare .S, Coëtmellec .S, Allano .D, Gréhan .G, Brunel. M and Lebrun .D** (2015), Dual- wavelength digital holography for 3D particle image velocimetry , J. Eur. Opt. Soc-Rapid , (10): 15009.
[22] **Memmolo .P, Distante .C, Paturzo .M, Finizio .A, Ferraro .P and Javidi.** B (2011), Automatic focusing in digital holography and its application to stretched holograms, Opt.Lett, (360): 1945–7.
[23] **Dubois .F, Schockaert .C, Callens .N and Yourassowsky .C** (2006), Focus plane detection criteria in digital holography microscopy by amplitude analysis, Opt. Express, (14): 5895–908.
[24] **Zhang .Z, Liu .Y, Xiong .Z, Li. J, and Zhang .M** (2018), Focus and blurriness measure using reorganized DCT coefficients for an autofocus application, IEEE Trans. Circuits Syst. Video Technol, (28):15–30.
[25] **Gillespie. J and King. R** (1989), The use of self-entropy as a focus measure in digital holography Pattern Recogn.Lett, (9) :19-25.
[26] **Vollath. D** (1988), The influence of the scene parameters and of noise on the behaviour of automatic focusing algorithms, J. Microsc, (151):133–146.
[27] **Vollath. D** (1987), Automatic focusing by correlative methods, J. Microsc. (147):279–288.
[28] **Trusiak .M, Bueno .J. A. P, Zdankowski .P and Micó .V** (2020), DarkFocus: numerical autofocusing in digital in-line holographic microscopy using variance of computational dark-field gradient, Optics and Lasers in Engineering .
[29] **Gao .S, Han .M, Cheng .X** (2018), The fast iris image clarity evaluation based on Tenengrad and ROI selection, In Proceedings of the International Conference on Graphic and Image Processing, Qingdao, China.
[30] **Brenner. J. F, Dew. B. S, Horton. J. B, King. J. B, Neirath. P.W and Sellers. W. D** (1971), An automated microscope for cytologic research, J. Histochem. Cytochem, (24):100–111.
[31] **Langehanenberg. P, Bally. G. V and Kemper. B** (2011), Autofocusing in digital holographic microscopy, 3D Research Center, Kwangwoon University and Springer.
[32] **Liebling .M and Unser .M** (2004), Autofocus for digital Fresnel holograms by use of a Fresnelet-sparsity criterion, J. Opt. Soc. Am. A, (21):2424–2430.
[33] **Pan. G and Meng. H** (2003), Digital holography of particle fields: reconstruction by use of complex amplitude, Appl. Opt, (42): 827–833.
[34] **Soulez. F, Denis. L, Fournier. C, Thiébaut. E and Goepfert. C** (2007), Inverse-problem approach for particle digital holography: accurate based on local optimization, J. Opt. Am. A, (24): 1164-1171.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

MITIGATION THE MAGNETIC FIELD UNDER THREE-PHASE HIGH VOLTAGE OVERHEAD POWER LINES

Salah-Eddine HOUICHER
PhD, University Ammar Telidji, LACoSERE Laboratory, Department of Electrical Engineering, Laghouat, Algeria, e-mail:houichersalah@gmail.com

Rabah Djekidel
Professor, University Ammar Telidji, LACoSERE Laboratory,Department of Electrical Engineering, Laghouat, Algeria, e-mail: r.djekidel@lagh-univ.dz

Abstract:
With the development of electrical system networks plants has raised the increase consumption of electric energy for various power sources, the precise evaluation of low frequency electromagnetique fields generated under and in the vicinity of high voltage overhead transmission lines are caused great impacts in the environment and human health. This paper presents a simulation methodology for examine the lateral profile of magnetic fields distribution produces for three-phase high voltage overhead power line in single circuit horizontal configuration at 1m above the ground level, in order study the means principle of reducing and attenuating the magnetic field intensity underneath high voltage transmission line by using the passive loop method. The analytique calculation results are based in the image method, are obtained by MATLAB software which makes it possible to better analyze and represent the transverse profile of the magnetic flux density under the power lines.

Key words: Overhead power line; magnetic induction; passive loop; exposition limit; compensation.

Introduction:

The low frequency magnetic fields generated by alternating current overhead transmission lines have harmful biological and health effects on human body or not is still discussed within the scientific community, as well as among the general public. Several research studies on in on in vivo, in vitro and epidemiology have been formed to find evidence of a link between power frequency magnetic fields and cancer. Most of the concern about overhead transmission lines and cancer mainly stems from epidemiological studies of people living near power transmission lines, and epidemiological studies of people working in “electrical occupations”. However, laboratory studies have little evidence linking power frequency magnetic fields and cancer. In these circumstances, the World Health Organization has maintained a precautionary principle, which states that when there are indications of possible adverse effects, although they remain uncertain, the risks from doing nothing may be far greater than the risks of taking action to control these exposures. The precautionary principle shifts the burden of proof from those suspecting a risk to those who discount it. The World Health Organization recommends that government and industry deliver the general population with safe and low cost means to reduce the electromagnetic fields exposure, which includes power frequency magnetic field. On the other hand, the reference level of extremely low frequency magnetic field has been set to 200μT based on the newly established scientific evidences in ICNIRP guidelines published in 2010, Irrespective of the current regulated

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

magnetic field value, electric utility company has been signifying to reduce magnetic field in the residential area in the vicinity of overhead power transmission lines to take into account of the general public's interest on the long-term effect of magnetic fields. In an attempt to reduce the magnetic field, engineering side has made significant efforts to develop passive loop based, cost-effective mitigation technique of power frequency magnetic field almost for ten years. Until now, the passive loop is considered as a reply to the recommendation of the WHO to deliver safe and low cost magnetic field reduction methods for the general public. In order to verify advanced power frequency magnetic field mitigation technique based on passive loop, a horizontal type of passive loop was designed and installed for the high voltage overhead power transmission line. In this paper, the current status of low frequency electric and magnetic field regulations is presented, the feature of magnetic field reduction coverage of two passive loops for single-circuit power transmission lines is discussed and the shield factor effectiveness is presented. the magnetic field mitigation produced by overhead transmission lines is fast more significance in recent years due to the increasing public awareness of the environmental problems in general and those electric power system-related ones in particular. In this context, efforts are continuously existence done in order to maximize the utilization of the available line corridors without exceeding the acceptable limits of the lines magnetic fields. Some paper addresses the link between the residential exposures to electromagnetic fields with childhood leukemia, and presents techniques for assessing this association. In some researches an interesting discussion of the demanded association between the humans exposure to electromagnetic fields and possible adverse health effects is presented. Several construction and design alternatives were assessed in terms of potential risk reduction. The employment of active conductors and passive shields for the mitigation of power lines' and cables' power frequency magnetic fields is discussed. Different techniques for mitigating the menaces of power lines' magnetic fields are compared. In few applications introduces and applies the idea of current dipoles, and reports on a miniature transmission line experiment considering horizontally-arranged single as well as double-circuit lines. over there study presents the different magnetic field reduction techniques and describes experiences related to local problems involving schools and playgroups. An interesting comprehensive analysis of magnetic field mitigation relevant to overhead lines of various voltage levels through the use of close passive loop procedure can be found. The magnetic coupling resulting from multi-conductor three-phase power system based on MATLAB simulations, as well as on-site testing of practical examples is investigated. More details about the effect of current phase shift of double-circuit lines on the generated magnetic fields are given. The reference states that neglecting these effects can main to an under or over estimation of the field within ±45%. Reference reviews on the accurate calculation of the magnetic field resulting from a 400kV, 1.5GVA single circuit line with or without mitigation loops are investigated. Electric power transmission utilities are braved by the need to expand transmission system capacity to meet rising energy demands. The achievement of new transmission right-of-way (ROW) is very difficult and expensive due to land use public concerns and, more lately, the biological effects of extremely low frequency magnetic fields from power facilities. As a consequence, the transmission systems must increase their ability

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

and minimize land use while attenuating electromagnetic fields at ROW edge. Some ideas, such as modified circuit line configurations, are very effective in reducing magnetic fields but are suitable only for new power lines. This approach is expensive and wants power shut-down of existing lines. A magnetic field mitigation method is presented in this paper. The mitigation concept can be applied without wanting any modification to an existing transmission line. Installation of this concept also can be achieved without de-energizing the existing circuit lines. Moreover, the conception can also be adopted for new power transmission line construction. The magnetic field mitigation is implemented by using passive loop conductor paralleling the existing circuit line between the power lines and the ROW edge. While the passive loop conductors to mitigate the magnetic fields under high voltage three- phase overhead line has been established, this methodology described here includes the effect investigation of the width and height of passive loop conductors on the reduction of magnetic field. In this study, electric power transmission line with a flat conductor configuration is considered. The magnetic flux density above the ground along the lateral distance is calculated. Application of the passive loop notions to other configurations (e.g. delta, vertical) may provide relative performance different from that shown for the flat configuration, but investigation of such applications is not constructed in this initial study.

Problematic:

Obtained the numerique simulation of magnetic induction distribution generated under high voltage overhead power line in 1m above the ground, in order study the lateral profile of magnetic field intensity before and after the mitigation by achieved good shielding factor.

Materials and methods:

The analyze en quasi-statique regime of extremely low frequency electromagnetic fields requires that the electric and magnetic field components behave independently, and are realized separately, the magnetic field intensity of high voltage overhead power line has a strong dependence on the courant passage which circulates in the line conductors. In the other hand, the electric field is based in the operating voltage of power line.

We used the image theory of conductors taking into account the depth of penetration. We consider a fictitious plane of currents return, parallel to flat ground plane and placed at a penetration depth below the ground. The alternating magnetic field that the power line generates induces return currents in the ground, at the same time generate a magnetic field that is composed to that produced by the source line.

Review of Magnetic Field Calculation

At power frequency, the magnetic-field calculation can be regarded as a quasi-static problem, thus, the magnetic field can be solved by static techniques. Dealing with ac overhead transmission lines, the following assumptions are commonly made:

1. Electrical resistivity of the soil is assumed as infinite.
2. The effect of phase current unbalance is neglected.
3. Currents induced in conductive elements within the soil or close to line are ignored.
4. The effect of harmonic currents is neglected.
5. Phase conductors and shield wires are straight, horizontal, and infinitely long.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

If the above assumptions hold, the Ampere's law is equivalent to the Biot-Savart law. So the Biot-Savart law can be used to determine the magnetic field at an arbitrary observer position. As shown in Fig. 1, the magnetic field flux density B at observer point (x_j, y_j) produced by an infinite straight conductor is expressed by:

$$\vec{B}_{ij} = \frac{I_i}{2\pi r_{ij}} \vec{a}_\phi \tag{1}$$

Where I is the conductor current, $\mu_0=4\pi\times10^{-7}$ is the magnetic permeability of free space, r is the distance from i-th phase conductor to the j-th point, and α is a unit vector.

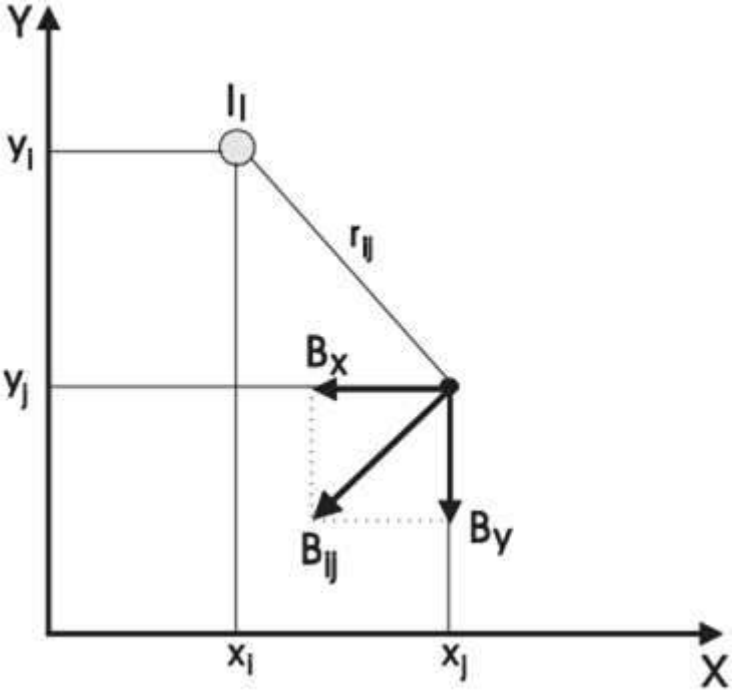


Fig1. Illustration of magnetic field vector.

In case of three phase line, the total unmitigated magnetic field is the vectorial sum of the magnetic field vectors produced by each phase at the observer point,

$$B_{ij} = \frac{\mu_0}{2\pi}\sum_{i=1}^{n} I_i \left[\frac{(x_i - x_j)\vec{a}_y - (y_i - y_j)\vec{a}_x}{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2}\right] \tag{2}$$

$$B_x = \frac{\mu_0}{2\pi}\sum_{i=1}^{n} - I_i \left[\frac{(y_i - y_j)}{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2}\right] \tag{3}$$

$$B_y = \frac{\mu_0}{2\pi}\sum_{i=1}^{n} I_i \left[\frac{(x_i - x_j)}{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2}\right] \tag{4}$$

Where n is the total number of current-carrying conductors, a_x and a_y are the unit vector in x- and y- directions, respectively. It is assumed that the phase currents are pure sinusoidal waveforms and they can be represented by:

$$I_1 = I_{\max}\cos(\omega t) \tag{5}$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$I_2 = I_{\max} \cos(\omega t - 120) \quad (6)$$

$$I_3 = I_{\max} \cos(\omega t + 120) \quad (7)$$

Then, the total magnetic flux density vector is:

$$\vec{B} = B_x \vec{a}_x + B_y \vec{a}_y \quad (8)$$

The standard technique for the measurement of magnetic fields is to measure the energy of resultant field. The energy of resultant field is commonly defined in term of rms (root-mean-square) value of the magnetic field. The rms value of resultant field of single frequency fields is the sum of the of the rms values from each axis as expressed by:

$$B_{rms} = \sqrt{B_{x(rms)} + B_{y(rms)}} \quad (9)$$

This approach, however, requires separate consideration when the fields of higher harmonics exist.

Current status of 60Hz power frequency electric and magnetic field regulation

The limit values of electric and magnetic fields generated under high voltage overhead power lines are structured in technical standards for electric facilities(60Hz) under the electric utility performance and are 3.5kV/m and 83.3μT 1m above the ground respectively. Limit value of electric field was determined from experiments carried out in order to protect the general public from harm due to capacitive induced fields in a person body in the vicinity of a high voltage power lines. Limit value of magnetic field was established ICNIRP guidelines published in 1998. As stated previous, such European government has no intention of adjusting 83.3μT to this new reference level in consideration of people's concerns for the time being, although ICNIRP guidelines based on the newly recognized scientific evidences was published in 2010. Now, overhead transmission line is the only electric equipment which these limit values are applied to but discussion on inclusion of other electric facilities which have been installed in substations and distribution systems has beginner since 2012. Lately, electromagnetic field regulations for worker have become hot subject in European Union because European Parliament approved the proposed version of Directive and European Council adopted formally this Directive on June, 2013. This new Directive succeeds Directive 2004/40/EC - electromagnetic fields and waves, obliges employers to perform an EMF hazard assessment for all workplaces including indirect effects, delivered exposure limit values and act levels for non-thermal effects (advanced version of ICNIRP recent ELF guidelines) 2013. This new Directive succeeds Directive 2004/40/EC - electromagnetic fields and waves, obliges employers to perform an EMF hazard assessment for all workplaces including indirect effects, delivered exposure limit values and act levels for non-thermal effects (advanced version of ICNIRP's recent ELF guidelines) and requires company to offer safety measures, workers information and training, provision of health investigation in relevant conditions. The objective of this Directive is to lay down minimum requirements for the workers protection from risks to their health and safety arising or likely to get up from exposure to electromagnetic fields during their work. It refers to the damages due to known short-term

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

adverse effects in the human body caused by the currents circulation and by energy absorption as well as by contact current; it does not address suggested long-term effects. It has been take in force on July 1, 2013 and transposition period for member states will end by July 1, 2016. One of the problems that make EMF regulations for workers be hot issue in EU is that there are no limit values for the workers who have inserted medical devices such as metallic prostheses, cardiac pacemakers, implanted defibrillators and cochlear implants. In addition to EMF regulations for workers, regulations for long-term exposure to electromagnetic fields of high voltage overhead power lines have also been discussed due to consistent public concerns on the possibly carcinogenic effects of extremely low frequency magnetic fields on human health. Till now, there are no guidelines based on the established scientific evidences to regulate long-term exposure to electromagnetic fields. Due to this fact, most authorities have agreed that arbitrarily chosen exposure levels should not be set to limit values. The electric services can't construct transmission lines without satisfying the specified electric and magnetic field levels in technical standards for electric facilities (60Hz) under the electric utility act. As a matter of fact, electric power transmission lines have been being constructed with electric and magnetic field values at 1m above the ground level much below these limit values. For comparison, Table 1 summarizes extremely low frequency 60Hz electric and magnetic fields exposure limit values of overhead transmission lines for the general public and professional workers exposure suggested by various international organizations.

	IEEE 2002	ICNIRP 1998	ICNIRP 2010	ACGIH 2000	NRPB 1993	EU 1999
Occupational						
Electric Field, kV/m	20	8.3	8.3	25	12	NA
Magnetic Field, mT	2.71	0.42	1	1	1.3	NA
General Public						
Electric Field, kV/m	5	4.2	4.2	NA	12	3.5
Magnetic Field, mT	0.904	0.083	0.2	NA	1.3	0.083

Table 1. 60Hz electric and magnetic exposure limit values for general public and workers suggested by organizations international

Magnetic field reduction concept

A passive loop conductor is installed beneath the outside phases of overhead transmission lines as shown in Fig. 2. A horizontal passive loop is considered in this study. The two auxiliary conductors (M1 and M2) form a close loop and are located at (x_{m1}, y_{m1}) and (x_{m2}, y_{m2}) beneath the phase conductors. Here, the formula to estimate an induced current to a passive loop is derived based on the well-known Faraday's law. The voltage induction to the loop is obtained using the formula given by:

$$V = -j\omega\phi \quad (10)$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Where V is the voltage induction, the angular frequency, and the magnetic flux perpendicular to the plane where the loop conductor exists. The amount of flux penetration caused by the sinusoidally varying current in each phase is given by:

$$\phi = l.\int_{x1}^{x2} B_n d_x$$
$$= -\frac{\mu_0 Il}{4\pi}\sum_{i=1}^{n}\ln\frac{(x_{m2}-x_i)^2+(y_{m2}-y_i)^2}{(x_{m1}-x_i)^2+(y_{m1}-y_i)^2} \quad (11)$$

Where, B_n is the flux density component perpendicular to the plane of passive loop conductor, l is the length of transmission line, I is the phase current, and μ_0 is the relative permeability in air. The voltage induction to the loop is obtained by the formula below:

$$Ve^{j\theta_v} = j\omega\phi e^{j(\theta_\phi - 90^0)} \quad (12)$$

Induced voltage in the mitigating passive loop drives the mitigating current I_{mit} through the impedance Z of the passive loop. The induced current I_{mit} on the loop conductor for multiple-phase current is expressed as:

$$I_{mit}e^{j\theta_{mit}} = \frac{V}{Z}e^{j(\theta_v-\theta_z)} \quad (13)$$

Here, $\theta_v and \theta_{mit}$ are the phases of voltage induction, and the induced current, respectively. This induced current I_{mit} creates a mitigating magnetic flux density B_m at all points of right-of-way,

$$\vec{B}_m = B_{mx}\vec{a}_x + B_{my}\vec{a}_y \quad (14)$$

$$B_{mx} = \frac{I_{mit}\mu_0}{2\pi}\left[\frac{(y_{m1}-y_j)}{(x_{m1}-x_j)^2+(y_{m1}-y_j)^2} - \frac{(y_{m2}-y_j)}{(x_{m2}-x_j)^2+(y_{m2}-y_j)^2}\right] \quad (15)$$

$$B_{my} = \frac{-I_{mit}\mu_0}{2\pi}\left[\frac{(x_{m1}-x_j)}{(x_{m1}-x_j)^2+(y_{m1}-y_j)^2} - \frac{(x_{m2}-x_j)}{(x_{m2}-x_j)^2+(y_{m2}-y_j)^2}\right] \quad (16)$$

The mitigated magnetic field Bt(xj, yj) at each point of the right-of-way is vectorial sum of the local original (unmitigated) magnetic field B(xj, yj) and of the local auxiliary (mitigating) magnetic field Bm(xj, yj).

Results and discussions:

The study is presented the effect of width (or the distance between loop conductors (M1 and M2), and the effect of passive loop height on the magnetic field reduction under three phase high voltage overhead power line. The horizontal passive loop is considered. The calculation of magnetic field is applied to a flat transmission line configuration which has geometrical dimensions as shown in Fig. 2. It is assumed that each phase line carries

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

1000Amperes of balanced currents. The magnetic field distribution is calculated at tower level and 1meter above the ground level. The resistance of loop conductor is R = 0.051ohm/km and geometric mean radius Ds = 0.0142m. We consider a horizontal arrangement single circuit high voltage overhead power line, we have three-phase each phase contains bundle of two subconductors separated by 0.4m between each them. the radius of conductors is 1.16cm, located in the height 26m above the ground, and the separation distance between phase conductors is 12m.we have two guard cables in power line are positioned in 8m horizontally, and at distance 36m vertically with a radius of 0.92cm. We introduce the attenuation measure into this study and examine its effect, placing a passive loop, as a shown in Fig.2, the loop is considered symmetric with respect to vertical axis, the conductors radius of attenuation loop is 1.12cm, are located in 8m below the phase conductors. The currents system in phase conductors have been assumed balanced, is considered symmetric and in direct positive sequence. The current magnitude is of I=1000A at a phase angle φ equal to 120^0 from one to the other, at the source frequency f = 50Hz. the current through guard cable is negligible. The earth is assumed to be conduction plane and homogeneous with electric resistivity of 100Ω.m.

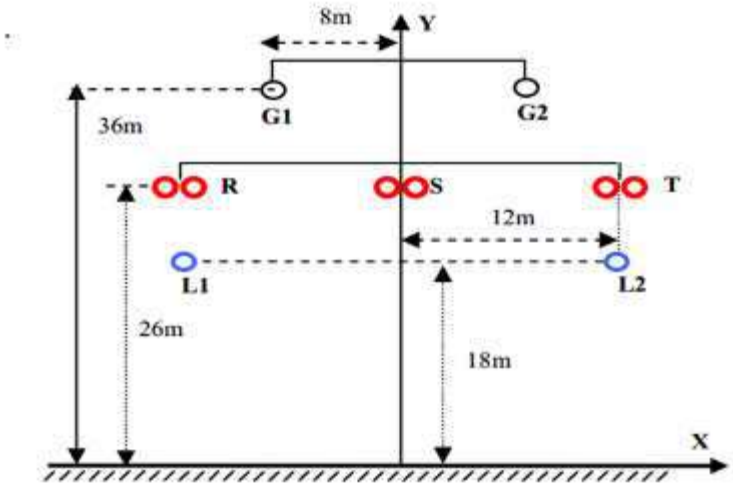


Fig2. Geometry of high voltage three-phase single circuit overhead power line with passive loop

Magnetic field intensity of low frequency overhead power line

On observe in this curve Fig.3 the total component Bt of the magnetic induction under three-phase high voltage overhead transmission line in 1m above the ground, we show very clear the maximum value of the magnetic field register directly under the middle phase conductor Bmax= 4.64μT record at the center distance(x=0m) of power line, accounting for only 4.64% of the exposure limit established by ICNIRP for the general public 100μT, then reduces rapidly in symmetrically and continuous way for significant increase of the lateral distance, to reach the lower minimum values when one moves away from the conductors, to recorder at distance 75m very far from the center line a very low value about 0.68μT accounting for only 0.68% of the exposure limit established by ICNIRP for the general public 100μT, approximately ten times lower than the maximum value found under the high voltage overhead power transmission line. On note the maximum calculated magnetic field is within the range acceptable of the right of way power line, is below the exposure limit of standards.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

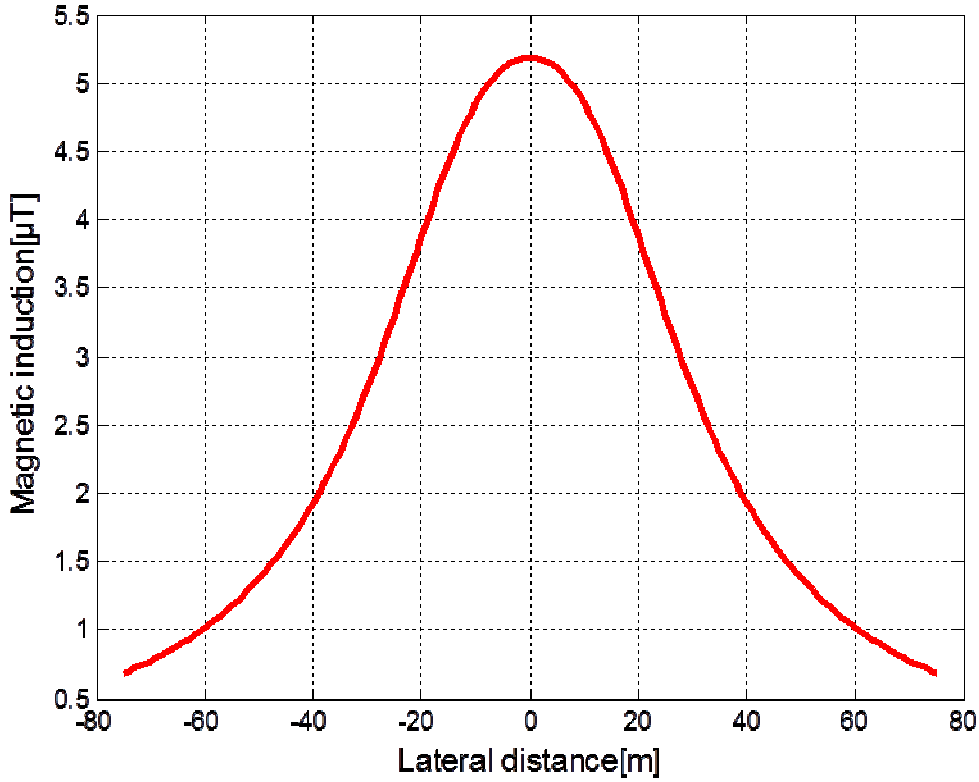


Fig3. Lateral profile of magnetic field total component under three-phase high voltage overhead line

Influence of attenuation passive loop

On consider the same geometric representation of three-phase overhead power line used in previous representation. We introduce the mitigation measures in this study and examine its effect, placing the passive loop, as shown in Fig.2. Close loop is considered symmetrical with respect to the vertical axis, Table 2 summarize the characteristics of passive loop conductors.

N^0 Conductor	Radius (mm)	Coordinate (X) (m)	Coordinate (Y) (m)
L1	11.2	-12	18
L2	11.2	12	18

Table 2. Characteristics of passive loop attenuation conductors

Fig. 4 shows the variation of the lateral profile distribution of unmitigated magnetic field (B), mitigating magnetic field (Bm), and mitigated magnetic field (Bt) in 1m above the ground under high voltage three-phase overhead power line in single circuit horizontal configuration of phase conductors along the x coordinate, for the width of 10m. It is very clear this curve is increased in symmetrically and continuous manner, then decreases rapidly for significant increase of the lateral distance, to reach the lower values when a moves away from the conductors, very far for the center line. it becomes visible the magnetic field values are reduced in all points above and in the vicinity of electric power line, On observe the peak maximum value of the magnetic flux density for proposed circuit line without installation of passive loop non-attenuated field (unmitigated field) is 5.60µT register in the center distance

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

of the circuit line under middle phase conductors. This magnetic field is independent on the length of passive loop. the magnetic field intensity generated in the loop, depends on the induced current, the location width, and the conductors height of closed mitigation loop, When a passive loop is installed at height 18m above the ground, in position 8m below the phase conductors, the peak value of magnetic flux density is reduced by 1.209μT of its original value without passive loop, and becomes 4.47μT. the magnetic field intensity is decreased to significant values in all corridor right of the way power transmission line. At the center of circuit line configuration, this loop decreases the magnetic induction by a percentage 20.17% of its initial value, in the other hand in side phase this reduction rate becomes small.

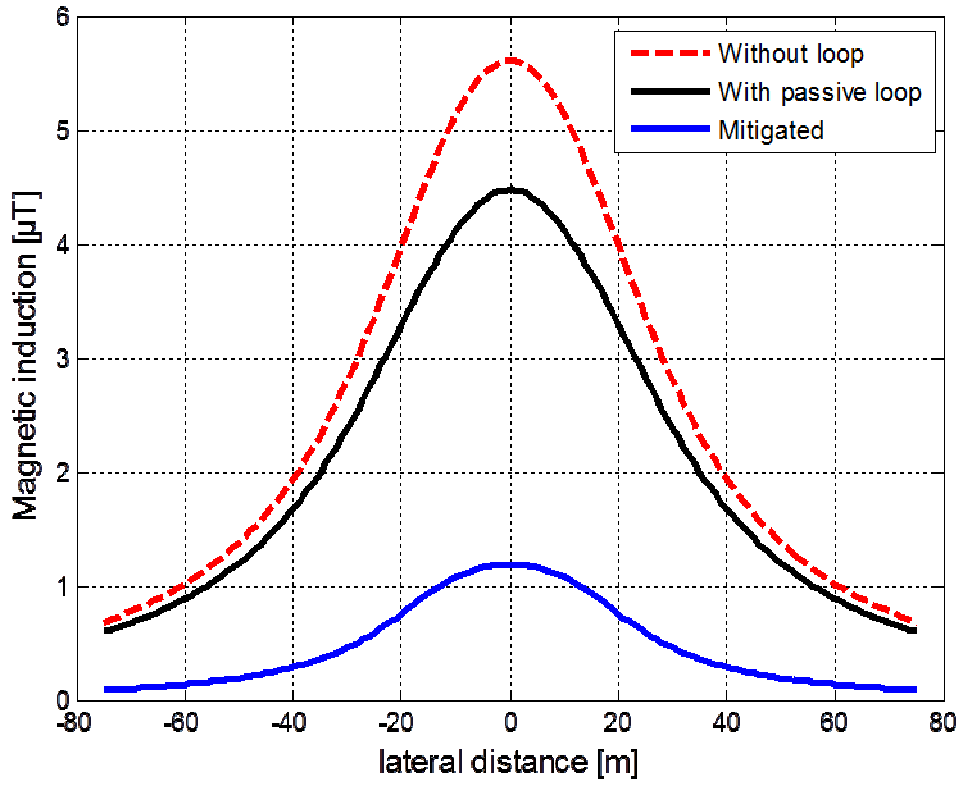


Fig4. Comparison the lateral profile of the magnetic field intensity at 1m above the ground without and with simple passive loop under overhead power line

Assessment of magnetic field mitigation

In order to evaluate the efficiency of magnetic field reduction which could be achieved using passive loop, the magnetic field reduction factor is defined as follows:

$$FRF = \left(1 - \frac{H_A}{H_B}\right) \times 100[\%] \tag{17}$$

Where H_A and H_B are the magnetic field intensities after and before passive loop installation, respectively. To verify developed magnetic field mitigation technique based on passive loop under high voltage overhead power line in 1m above the ground, two-wire type of passive loop was installed for high voltage overhead transmission line with single circuit horizontal phase arrangement. Two-wire (double) passive loop was designed using passive loop design software developed by the authors. The design objective was to achieve magnetic field reduction factor up to 70% at1m above the ground within specified target area, given height, width and length of passive loop. Fig. 5 is the calculated

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

results of magnetic field reduction factor. Achievable maximum magnetic field reduction factor is was less than 50%. Table 3 shows magnetic field reduction factor 1m above the ground simulated using MATLAB software. Because minimum height of the transmission line was too high and power demand was too low, the level of magnetic field 1m above the ground level generated by overhead transmission line was too low to get the lateral profile of magnetic field reduction factor. From the comparison results, it has been verified that developed power frequency magnetic field mitigation technique based on passive loop can be utilized for high voltage power transmission lines.

Magnetic flux density generated by transmission lines [μT]	Magnetic flux density mitigated by passive loop[μT]	Magnetic field reduction factor [%]
5.04	4.17	17.26
1.94	1.79	07.73
5.6	4.47	20.17
0.68	0.61	10.29

Table 3. Measured magnetic field reduction factor at 1m above the ground

As can be shown in Fig.5, which represents the reduction factor that as it means shield factor of magnetic induction at 1m above ground for overhead power line by the mitigation loop, the use of passive attenuation loop within the line borders, a considerable solution to reduce the magnetic field around overhead power line. Conditional on the curve below, it is interested to notice that when a simple passive loop is installed below the phase conductors, the reduction of magnetic field in the center of circuit line configuration is less intense. In addition, the maximum reduction of magnetic field is situated in the vicinity of exterior phases (in the side phase) along the lateral distance of single circuit high voltage overhead transmission line.

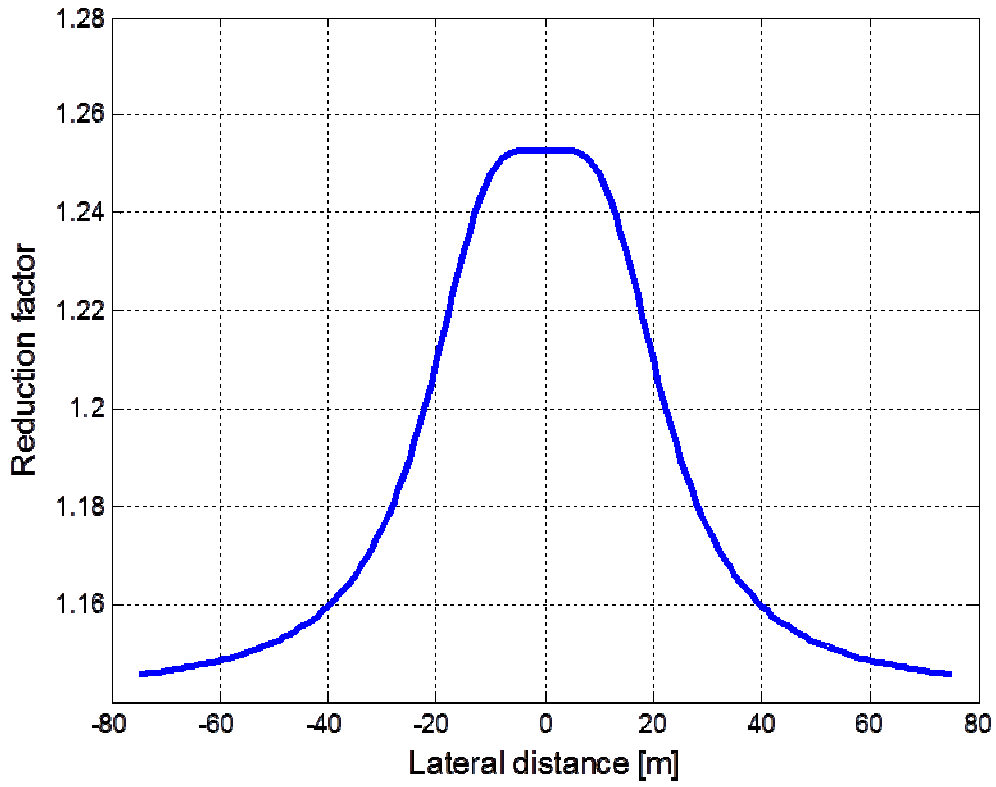


Fig5. . Magnetic field reduction factor for high voltage overhead transmission line with passive loop

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Conclusion:

In this article we use general method for plot the lateral profile of magnetic induction distribution under the high voltage three-phase overhead transmission line in 1m above the ground, the comparison results are obtained with the proposed method of magnetic field attenuation based on the concept of passive loop is indeed satisfactory. This method demonstrated a good shielding performance given the reduction factor achieved. On attenuate the maximum magnetic induction on mitigation shield due realize passive loop, the maximum significative reduction of the magnetic induction values can be achieved by the use of this shielding. The passive loop is efficacy concept and which functions best for achieve suitable shielding factor and low cost. The current status of extremely low frequency electric and magnetic field regulations was presented. We have installed a horizontal type of double passive loop for single-circuit high voltage overhead transmission lines flat configuration power line. In this case, achievable maximum magnetic field reduction factor by use simple mitigation passive loop was less than 50%. It has been confirmed from these magnetic field assessment results that passive loop could be appropriate commercially and cost-effectively utilized to mitigate power frequency magnetic field generates under overhead transmission line. On observe the maximum calculation magnetic induction values are lower, not exceed the exposure limit established by international recommendations and guidelines regulations.

References:

Al-Bassam E., Elumalai A., Khan A. (2016), *Assessment of electromagnetic field levels from surrounding high tension overhead power lines for proposed land use*, Environmental Monitoring and Assessment, Springer, **188(5):** p. 316.

DA Savitz and al. (1988), *Case-control study of childhood cancer and exposure to 60-Hz magnetic fields*, Amer J Epidemiol, vol.128, 21-38.

Grellier J., Ravazzani P., Cardis E. (2014), *Potentiel health impacts of residential exposures to extremely low frequency magnetic fields in Europe,* Environment International ,science direct, vol.62, 55–63.

Myers A., Clayden A.D., Cartwright R. A., Cartwright S. C. (1990), *Childhood cancer and overhead power lines: A case-control study*, British journal of cancer **62(6):** 1008-1014.

J. R McLean and al. (1991), *Cancer promotion in a mouse-skin model by a 60-Hz magnetic field: II. Tumor development and immune response,* Bioelectromagnetics **12(5):** 273-287.

Nafziger J and al. (1993), *DNA mutations and 50Hz electromagnetic fields*, Bioelectrochemistry and bioenergetics, Scientific Research, vol.30, 133-141.

Verkasalo Pia. K and al. (1993), *Risk of cancer in Finnish children living close to power lines*, British medical journal (BMJ), WG 36-01, Paris **307(6909):** 895-899.

Moon J. H. (2020), *Health effects of electromagnetic fields on children,* Clinical and experimental pediatrics **63(11):** p. 422.

Ng K., Girnara H., Zombolas C., Wood A. (2011), *AMI Meter Electromagnetic Field Survey Final Report Prepared For Department of Primary Industrie*.

Lorrain P., Corson D. R. (1970), *Electromagnetic Fields and Waves*, 2nd Ed.

Johnk C. T. A. (1975), *Engineering electromagnetic fields and waves*, New York.

ICNIRP. (2010), *International Commission on Non-Ionizing Radiation Protection, Guidelines for limiting exposure to time-varying electric and magnetic fields (1Hz to 100 kHz)*, Health Physics **99(6):** 818-836.

Memari A.R., Janischewskyj W. (1996), *Mitigation of Magnetic Field near Power Lines*, Automation IEEE Transactions on Power delivery **11(3):** 1577-1586.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Radwan R., Abdel-Salam., Mahdy M and al. (2011), *Laboratory Validation of Calculation of Magnetic Field Mitigation Underneath Transmission Lines Using Passive and Active Shield Wires*, Innovative Systems Design and Engineering **2(4):** 218–232.

Cruz P., Izquirdo C., Burgos M. (2003), *Optimum Passive Shields for Mitigation of Power Lines Magnetic Fields*, IEEE Transactions on Power Delivery **18(4):** 1357-1362.

Garrido C., Otero A.F., Cidras J. (2009), *Low Frequency Magnetic Fields from Electrical Appliances and Power Lines*, IEEE Transactions on Power Delivery **18(4):** 1310-1319.

Wartenberg D. (2001), *Residential EMF Exposure and Childhood Leukemia: Meta-analysis and Population Attributable Risk*, Bioelectromagnetics: Journal of the Bioelectromagnetics Society, The Society for Physical Regulation in Biology and Medicine, The European Bioelectromagnetics Association **22(S5):** S86-S104.

Von Winterfeldt D., Eppel T., Adams J., Neutra R., DelPizzo V. (2004), *Managing potential health risks from electric powerlines: A decision analysis caught in controversy*, Risk Analysis: An International Journal **24(6):** 1487-1502.

Celozzi S. (2002), *Active compensation and partial shields for the power-frequency magnetic field reduction*, Proc. In IEEE2002 International Symposium on Electromagnetic Compatibility, Minneapolis, MN, 19-23, vol.1, 222-226.

Kalhour H.A., Zunoubi M.R. (2005), *Mitigation of Power Frequency Fields by Proper Choice of Line Configuration and Shielding*, Electromagnetics **25(3):** 231-243.

Rashkes V.S., Lordan R. (1998), *Magnetic Field Reduction Methods*, IEEE Transactions on Power Delivery **13(2):** 552-559.

Song C., Kim H., Kim Y., Kim D., Jeong S., Cho Y., Kim J. (2005), *EMI reduction methods in wireless power transfer system for drone electrical charger using tightly coupled three-phase resonant magnetic field*, IEEE Transactions on Industrial Electronics **65(9):** 6839-6849.

Yamazaki K., Kawamoto T., Fujinami H. (2000), *Requirements for Power Line Magnetic Field Mitigation Using a Passive Loop Conductor*, IEEE Transactions On Power Delivery **15(2):** 646-651.

Conti R., Giorgi A., Rendina R., Sartore L., Sena E. A (2003), *Technical Solutions to Reduce 50Hz Magnetic Fields from Power Lines*, Proc.Of 2003 IEEE Bologna Power Tech Conference Proceedings, vol. 2, pp. 6-pp.

Tourab W., Babouri A., Nemamcha M. (2012), *Characterization of high voltage power lines as source of electromagnetic distrubance*, Proceedings of the 16th International Conference and Exhibition on Electromagnetic Compatibility CEM2012; Rouen, France, pp. 25–27.

Romero P.C., Santos J.R., del Pino López J.C., de la Villa Jaen A., Ramos J.L.M. (2007), *A Comparative Analysis of Passive Loop-Based Magnetic Field Mitigation of Overhead Lines*, IEEE Transactions on Power Delivery **22(3):** 1773 - 1781.

Mazzanti G. (2004), *Current Phase-Shift Effects in the Calculation of Magnetic Fields Generated by Double-Circuit Overhead Transmission Lines*, Proc. IEEE Power Engineering Society General Meeting **25(3):** 231-243.

Faria J. B., Almeida M.E. (2007), *Accurate Calculation of Magnetic Field Intensity due to Overhead Power Lines with or without Mitigation Loops with or without Capacitor Compensation*, IEEE Transactions On Power Delivery **22(2):** 951-959.

Olsen R.G. (1986), *The Magnetic Field Environment of Electric Power Lines," Panel Session on Biological Effects of Power Frequency Electric and Magnetic Fields*, IEEE Publication 86TH0139-6-PWR **4(10):** 4-10.

Walling R.A., Paserba J.J., Burns C.W. (1993), *Series capacitor compensated shield scheme for enhanced mitigation of transmission line magnetic fields*, IEEE Transactions on Power Delivery **8(1):** 461-468.

Mazzanti G. (2006), *The role played by current phase shift on magnetic field established by ac double-circuit overhead transmission lines-Part I: Static analysis*, IEEE Transactions on Power Delivery **21(2):** 939-948.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Dosage Des Composés Phénoliques Et Étude De L'activité Antimicrobienne De Quelques Extrais De La Partie Aérienne De *Centaurea Papposa*

Nadia TOUDERT
Docteur, Laboratoire de Physiquo-Chimie des Matériaux, Université Chadli Bendjedid, El Tarf, Algérie.
E-mail : ntoudert@yahoo.fr

Farida ZAKKAD
Docteur, Laboratoire de Synthèse et Biocatalyse Organique, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie
E-mail : zeghadfarida@yahoo.fr

Salah Eddine DJILANI
Professeur, Laboratoire de Synthèse et Biocatalyse Organique, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie
E-mail : djilansalah2000@yahoo.fr

Abstract

The phytochemical screening and the quantification of the phenolic compounds of various extracts of *Centaurea papposa* (Coss.) Greuter, an Algerian-Tunisian endemic plant, were carried out. The results reveal a very strong presence of alkaloids, flavonoids and saponins. They also show that the methanolic extract of the leaves is very rich in phenolic compounds with a content of around 1040 mg GAE / 100g DM. In addition, an evaluation of the antimicrobial and antifungal potential of this extract was carried out. We appreciated the link between these activities and the content of phenolic compounds.

Key words: *Centaurea papposa*, phytochemical screening, Total polyphenols, Antimicrobial activity, Antifungal activity.

Résumé :

Le criblage phytochimique et la quantification des composés phénoliques de différents extraits de *Centaurea papposa* (Coss.) Greuter, plante endémique algéro-tunisienne, ont été réalisés. Les résultats révèlent une très forte présence des alcaloïdes, des flavonoïdes et des saponines. Ils montrent aussi que l'extrait méthanolique des feuilles est très riche en composés phénoliques avec une teneur de l'ordre 1040 mg GAE /100g MS. De plus, une évaluation du potentiel antimicrobien et antifongique de cet extrait a été effectuée. Nous avons apprécié le lien entre ces activités et la teneur en composés phénoliques.

Mots clés : *Centaurea papposa*, criblage phytochimique, Polyphénols totaux, Activité antimicrobienne, Activité antifongique.

Introduction:

Depuis toujours, les plantes ne représentaient pas uniquement une source d'alimentation mais pouvaient également soulager voire même soigner et guérir diverses maladies (Amrit, 2002), (Bidlack, 2000), (Parker, 2004). Aujourd'hui les principes actifs des plantes constituent la source majeure de nos médicaments et ils sont des composants essentiels d'une grande partie de nos produits de soins grâce à leurs richesses de ce qu'on appelle les métabolites secondaires (Gurib-Fakim, 2006), (Teixeira da Silva, 2004). Vu sa superficie et sa position biogéographique, l'Algérie est dotée d'un patrimoine écologique et

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

floristique très diversifié, On y dénombre des milliers d'espèces végétales appartenant à plusieurs familles botaniques et qui restent très peu explorées que ce soit d'un point de vue phytochimique ou d'un point de vue pharmacologique.

Afin de contribuer à la valorisation de la flore Algérienne, nous nous sommes intéressés à l'étude phytochimique de *Centaurea cinerea.papposa*, on cherchant à évaluer l'activité antimicrobienne de cette endémique Algéro-tunisienne et qui appartient à la famille des Astéracées appelées aussi Composées ou Composacées.

Problématique :

Le but de ce travail est de réaliser un screening phytochimique pour mettre en évidence la présence de quelques classes phytochimiques et de quantifier les composés phénoliques par dosage spectrophotométrique de différents extraits des feuilles de *Centaurea papposa*, (eau distillée, éthanol, méthanol, et méthanol-eau : 7/3). Enfin une évaluation *in vitro* de l'activité antibactérienne et antifongique de l'extrait méthanolique sera réalisée en utilisant la méthode des disques (Duraffourd, 2002).

Matériel et méthodes:

Matériel végétal:

La plante est cueillie dans la région d'Annaba (Séraidi). La récolte était entreprise durant le printemps 2019. L'identification a été réalisée par le Docteur Tarek HAMEL, botanistes du Département de Biologie (Université Badji Mokhtar-Annaba).

Une fois les feuilles sont isolées, elles sont mises dans un endroit sec et à l'abri de la lumière afin de les sécher **(figure 01),** puis elles sont broyées. La poudre végétale obtenue est conservée à l'abri de la lumière dans des flacons en verre hermétiquement fermées.



Figure 01 : *Matériel végétal utilisé (photo N. Toudert, 2019).*

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Screening phytochimique:

Le screening phytochimique est un ensemble de techniques d'analyse par des réactions physico chimiques qui permettent de détecter la présence des déférentes classes de groupes chimiques actifs contenus dans les plantes.

Les groupes phytochimiques majeurs responsables des activités biologiques, et qui ont été déterminés par la méthode de Harbone (Harborne, 1989) sont les suivants :
Les alcaloïdes, les flavonoïdes, les tannins, les cardinolides, les saponisides, les stérols et les terpènes.
Les résultats seront classés selon :

- test franchement positif: (+ + +).
- test positif : (+ +).
- test moyennement positif : (+).
- test négatif : (–).

Dosage des composés phénoliques:

L'estimation des composés phénoliques se fait généralement par des méthodes spectrophotométriques. Ces méthodes sont couramment utilisées, principalement pour leur simplicité et leur sensibilité élevée.
1 g de la poudre végétale est extrait avec 20 ml des différents solvants pris séparément (eau distillée, éthanol, méthanol, et méthanol-eau : 7/3) pendant 24 heures dans l'obscurité. Le filtrat obtenu est utilisé pour l'analyse.

Dosage des polyphénols totaux:

Nous avons utilisé la méthode de Folin-Ciocalteau décrite par Singleton et Rossi (Singleton, 1965) qui s'avère la plus sensible en y apportant des petites modifications (Kim, 2003), (Suryasnata, 2019): 0,5 ml d'extrait de plante ou de la solution d'acide gallique (1, 5, 10, 20, 40, 80 et 150 mg/l) convenablement dilué est introduit dans une fiole jaugée de 25 ml contenant initialement 9 ml d'eau distillée. On ajoute ensuite 1 ml du réactif de Folin et on agite. Après 5 minutes, une solution de Na_2CO_3 à 7% (10 ml) est ajoutée tout en agitant. La solution est immédiatement diluée et ajustée au trait de jauge avec de l'eau distillée et est mélangée vigoureusement.

Après une incubation de 90 min sous l'obscurité et à la température ambiante, l'absorbance est mesurée à 750 nm en utilisant le méthanol comme blanc Notons qu'une droite d'étalonnage est préalablement réalisée avant l'analyse avec de l'acide gallique dans les mêmes conditions que les échantillons à analyser. La teneur en polyphénols totaux est exprimée en équivalents de mg d'acide gallique (GAE)/ 100 g de matière sèche. Tous les essais sont reproduits au moins trois fois.

Dosage des flavonoïdes totaux:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Les flavonoïdes totaux sont déterminés suivant la méthode décrite par Zhishen *et al.* (Zhishen, 1999) et Kim *et al.* (Kim, 2003) légèrement modifié où on utilise le trichlorure d'aluminium et la soude :

L'extrait convenablement dilué (1ml) ou la solution du composé standard (catéchine) (1, 5, 10, 20, 40, 80 et 200 mg/l) est introduit dans une fiole jaugée de 10 ml contenant au préalable 4 ml d'eau distillée. On y introduit ensuite 0,3 ml de $NaNO_2$ à 5 % (p/v). A t = 5 mn on y ajoute 0,3 ml de $AlCl_3$ à 10 % ; 6 minutes après, on y ajoute 2 ml de NaOH à 1 M. Immédiatement le mélange réactionnel est dilué avec 2,4 ml d'eau distillée et est agité vigoureusement.

L'absorbance de la solution rose est déterminée à 510 nm contre un blanc (contenant du méthanol). La teneur en flavonoïdes totaux est exprimée en équivalents de mg de catéchine (mg CE) par 100 gramme de matière sèche. Tous les essais sont reproduits au moins trois fois. Sachant qu'une droite d'étalonnage est préalablement réalisée avant l'analyse avec la catéchine dans les mêmes conditions que les échantillons à analyser.

Évaluation de l'activité anti bactérienne et antifongique:

L'activité antibactérienne de l'extrait méthanolique de *Centaurea cinerea.papposa* a été évalué sur une souche bactériennes gram-positif : *Staphylococcus aureus,* et deux souches gram-négatif : *Escherichia coli, et Pseudomonas aeruginosa* ainsi que sur une levure : *Candida albicans.*

Cette technique consiste à diffuser une substance antibactérienne dans un milieu de gélose en réalisant un gradient de concentration à partir d'une source de support : disque de papier pré-imprégné. L'apparition d'une zone claire autour des disques, indique l'action antibactérienne de l'extrait de la plante vis-à-vis la souche bactérienne testée.

20 g de la plante sèche broyées est soumise à une extraction par macération en utilisant le méthanol comme solvant (200 ml). La plante est macérée pendant 24 h à la température ambiante du laboratoire, et à l'abri de la lumière. L'extraction est répétée trois fois. Après évaporation du filtrat, le solvant est chassé sous vide pour obtenir un extrait sec, la masse obtenue est stockée à l'abri de la lumière jusqu'au moment de son utilisation (Toudert, 2009), (Zeghad, 2016).

A partir du milieu de conservation, les bactéries sont prélevées à l'aide d'une anse de platine, 5 ml d'eau physiologique sont ajoutées, puis le mélange est bien agité afin d'obtenir une suspension homogène qui servira à ensemencer les boites de pétri.

Des disques du papier buvard, de 6 mm de diamètre et de 0.16 mm d'épaisseur, stériles sont trempés dans des solutions de concentrations croissantes des principes actifs (extrait méthanolique) puis ils sont déposés sur des boites de pétri. Ces dernières sont ensuite

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

incubées à l'étuve pendant 24 heures à 37°C, la durée d'incubation est prolongée pour la levure.

Les diamètres des zones d'inhibitions sont mesurés avec précision à l'aide d'une règle graduée ou d'un pied à coulisse à l'extérieur de la boite fermée. Les manipulations sont faites trois fois pour s'assurer du bon déroulement de la méthode.

Les bactéries seront classées dans l'une des catégories : résistance, sensibilité limité, sensibilité moyenne, très sensible, selon le diamètre d'inhibition (tableau 01)

Tableau 01 : Sensibilité et degré d'activité selon le diamètre d'inhibition (Duraffourd, 2002).

Diamètre d'inhibition	**Inférieur à 8 mm**	**De 8 à 14 mm**	**De 14 à 20 mm**	**Supérieur ou égale à 20 mm**
Sensibilité du germe	Résistante	Sensibilité limitée	Sensibilité moyenne	Très sensible
Degré d'activité	(–)	(+)	(++)	(+++)

Résultats et discussion :

Les résultats de screening phytochimique des feuilles de la plante sont indiqués dans le tableau 02 :

Tableau 02 : Screening phytochimique des feuilles de *Centaurea papposa.*

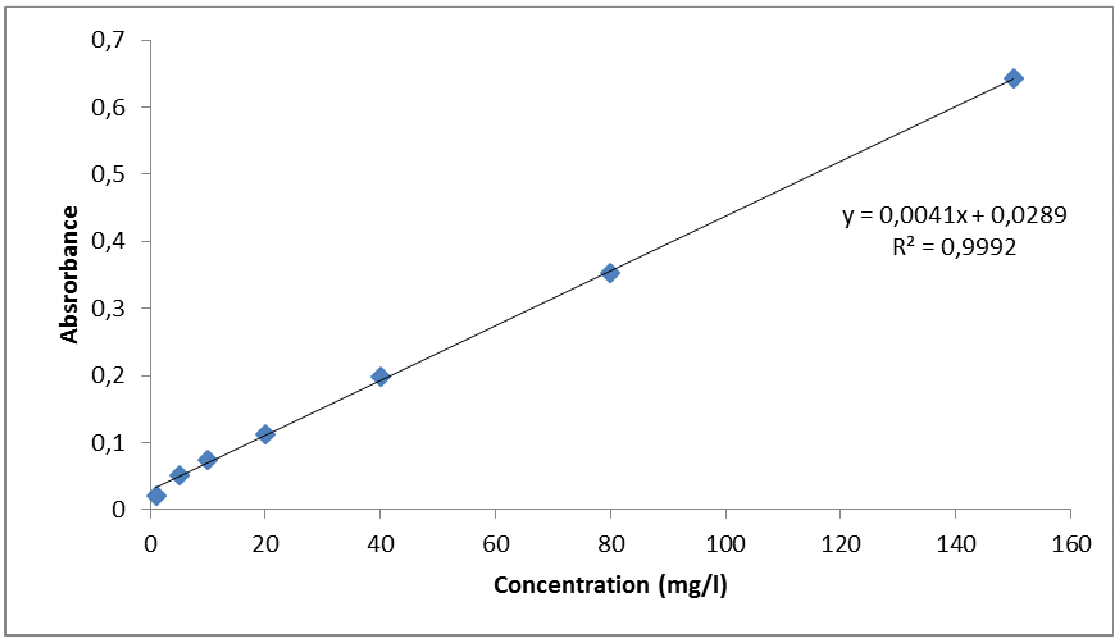
Alcaloïdes	***Flavonoides***	***Saponines***	***Tanins***	***Cardénolides***	***Stérols et terpènes***
+++	**+++**	**+++**	**++**	**-**	**+**

Les résultats indiquent une très forte présence des alcaloïdes, des flavonoïdes et des saponines et une présence remarquable des tanins. Par ailleurs, les stérols et terpènes ont été décelés mais en faible quantité. Notant aussi l'absence totale des cardénolides.

En suivant les protocoles décrits ci-dessus, on obtient les absorbances correspondant à chaque concentration d'acide gallique et de catéchine, ce qui nous a permet de tracer leurs courbes d'étalonnage (figures 2 et 3) :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Figure 2 : Courbe d'étalonnage de l'acide gallique.



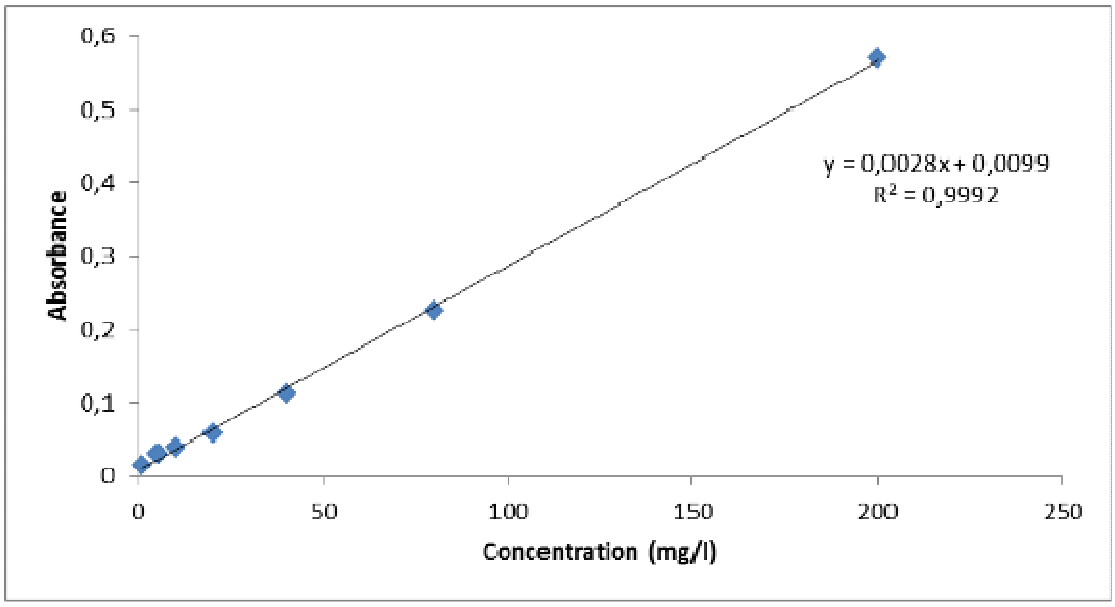


Figure 3 : Courbe d'étalonnage de la catéchine.

Les résultats de l'analyse spectrophotométrique des polyphénols totaux et des flavonoïdes totaux sont obtenus en se basant sur les valeurs d'absorbance des solutions d'extraits, ayant réagi, et comparées à celles de la solution étalon de l'acide gallique et de catéchine respectivement. Ces résultats sont résumés dans le tableau 03 et sont aussi représentés par la figure 4 où la teneur en composés phénoliques est exprimée en milligrammes équivalents à l'acide gallique (mg GAE) et la teneur en flavonoïdes est exprimée en milligramme

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

équivalents à la catéchine. Ils se rapportent à 100 gramme de matière sèche et les valeurs représentent les moyennes de trois répétitions ± l'écart-type.

Tableau 03 : Teneurs en polyphénols totaux et en flavonoïdes totaux des différents extraits des feuilles de Centaurea papposa.

Extraits	Teneurs en composés phénoliques (mg GAE) /100g MS	Teneurs en flavonoïdes (mg CE)/100g MS
Méthanol /eau 7 : 3	544,02 ± 10,48	76,16 ± 2,75
Méthanol	1041,58 ± 15,41	33,60 ± 2,28
Ethanol	320,86 ± 8,16	125,03± 4,45
Eau	395,24 ± 6,66	132,18 ± 3,94

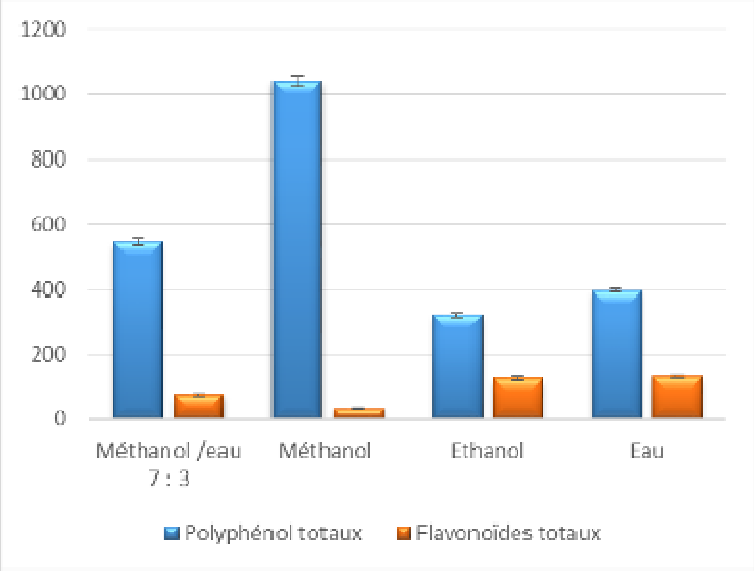


Figure 4 : Teneurs en composés phénoliques totaux et en flavonoïdes totaux des feuilles de *Centaurea papposa.*

A partir de ces résultats, on s'aperçoit que l'extrait méthanolique des feuilles de *Centaurea papposa* est très riche en polyphénols suivi de l'extrait hydro-méthanolique 7 :3 avec des teneurs de 1041,58 et 544,02 mg GAE /100g MS respectivement.
A l'inverse, l'extrait aqueux est l'extrait qui renferme le plus de flavonoïdes avec une valeur de 132,18 mg CE/100g MS.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Sur l'ensemble des résultats il ressort que cette plante est riche en composés phénoliques, ce qui confère certainement à la plante quelques activités biologiques.
Les résultats de l'évaluation des activités antibactérienne et antifongique de l'extrait méthanolique des feuilles de *Centaurea papposa* sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 04 : Diamètre de la zone d'inhibition en fonction de la concentration de l'extrait méthanolique.

Micro-organismes	Gram	Diamètre d'inhibition en mm		
		Concentration en extrait sec en mg/ml		
		Pur	0,5	0,1
Escherichia coli	-	12	10	-
Pseudomonas aeruginosa	-	13	10	-
Staphylococcus aureus	+	20	18	7
Candida albicans	Levure	-	-	-

En examinons ces résultats, il ressort que l'extrait méthanolique exerce une activité moyenne sur la bactérie à Gram positif, en l'occurrence, *Staphylococcus aureus* qui est la souche la plus sensible avec une zone d'inhibition maximale de 20 mm.

Par ailleurs, on s'aperçoit que cet extrait ne présente aucune activité inhibitrice pour le *Candida albicans* même aux plus fortes concentrations (activité antifongique nulle).

Pour les autres germes restants, ils se sont montrés faiblement sensibles avec des diamètres d'inhibition compris entre 10 et 13 mm pour les concentrations les plus élevées comme le confirme la figure suivante :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

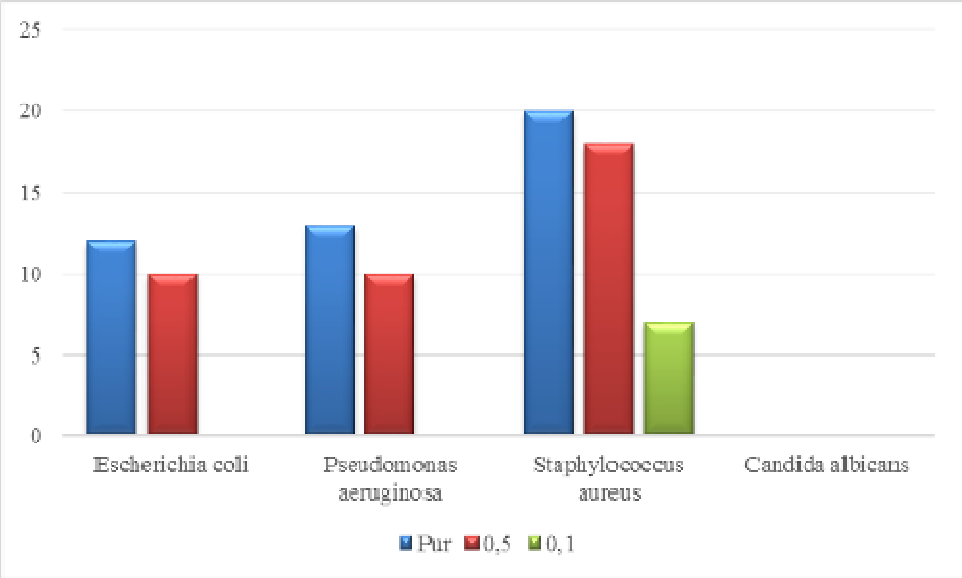


Figure 5 : Effet inhibiteur de l'extrait méthanolique des feuilles de *Centaurea papposa* sur quelques micro-organismes.

Conclusion :

Après un screening phytochimique qui a montré que *Centaurea papposa,* est principalement riche en alcaloïdes, flavonoïdes et saponines, on a effectué une quantification des polyphénols totaux et des flavonoïdes totaux de différents extraits des feuilles (eau distillée, éthanol, méthanol, et méthanol-eau : 7/3). Les résultats trouvés ont montré la richesse de l'extrait méthanolique en polyphénols avec une teneur qui égale à 1041,58 mg en équivalent d'acide gallique par 100 g de matière sèche. Par ailleurs, c'est l'extrait aqueux qui renferme le plus de flavonoïdes avec une valeur de 132,18 mg en équivalent de vitamine C par 100 g de matière sèche.

D'après l'étude de l'activité antibactérienne de l'extrait méthanolique des feuilles de cette espèce, il ressort que *Staphylococcus aureus* présente une sensibilité moyenne avec les concentrations les plus élevées avec des zones d'inhibition qui ne dépassent pas 20 mm. En outre, elle apparait résistante avec la concentration la plus faible pour une zone d'inhibition qui égale à 7 mm. On constate aussi que l'extrait testé ne manifeste aucun effet antibactérien vis-à-vis de *Candida albicans* même pour des concentrations élevées, c'est-à-dire que cette souche de champignon est résistante aux substances végétales contenues dans l'extrait. De plus, on s'aperçoit que ce dernier exhibe une très faible activité vis-à-vis d'*Escherichia coli* et *Pseudomonas aeruginosa* (diamètre d'inhibition compris entre 10 et 13 mm).

Référence :

Amrit P.S. (2002), *A treatise on phytochemistry*. Emedia Science Ltd, South Nutfield, Surrey, UK.

Bidlack W.R., Omaye S.T., Meskin M.S., Topham D.K.W. (2000), *Phytochemicals as bioactive agents.* CRC Press LLC, Florida, pp. XI, 1, 2.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Parker J.N., Parker P.M. (2004), *Herbal medicine*. ICON Group International, Inc. San Diego, USA, pp. 3-50.
Gurib-Fakim A. (2006), *Traditions of yesterday and drugs of tomorrow. Molecular Aspects of Medicine.* Medicinal plants, **27 :**1-93.
Teixeira da Silva J-A. (2004), *Mining the essential oils of the Anthemideae.* African Journal of Biotechnology ; 12 : 706-720.
Duraffourd C., Lapraz J.C. (2002), *Traité de Phytothérapie clinique. Endobiogénie et Médecine*. Edition Masson, Paris.
Harborne J.B. (1989), *Methods in Plant Biochemistry in Plant Phenolics*, Academic Press, London, UK.
Singleton V.L., Rossi J.R. (1965), *Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic – phosphothungstic acid*" Am. J. Enol. Vitic, **16** : 144.
Kim D.O., Seung W.J. Lee C.Y. (2003), *Antioxidant capacity of phenolic phytochemicals from various cultivars of plums*. Food Chemistry, **81** : 321–326.
Suryasnata D., Asit R., Noohi N., Sanghamitra N., Sujata M. (2019), *Effect of different extraction techniques on total phenolic and flavonoid contents, and antioxidant activity of betelvine and quantification of its phenolic constituents by validated HPTLC method.* 3 Biotech **9**:37.
Zhishen J., Mengcheng T., Jianming W. (1999), *The determination of flavonoid contents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals*. Food Chemistry, **64** : 555- 559.
Toudert N., Djilani S.E., Djilani A., Dicko A. Soulimani R. (2009), *Antimicrobial Activity of the Butanolic and Methanolic Extracts of Ampelodesma Mauritanica* Advances in Natural and Applied Sciences, **3(1):** 19-21.
Zeghad F., Djilani S.E, Djilani A., Dicko A. (2016), *Antimicrobial and Antioxidant Activities of Three Euphorbia Species.* Turk J Pharm Sci. **13(1):** 47-56.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Discoloration of methyl orange by heterogeneous Fenton-type reaction using Fe-Mont

S. Beldjoudi[1]
[1]Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et Catalyse, Département de Chimie. Faculté des Sciences Exactes, Université A. Mira de Bejaia, 06000, Algérie, sabi.beld@gmail.com.

K. Kouachi[1, 2]
[2]Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, Département des Troncs Communs, Université A. Mira de Bejaia, 06000 Algérie, kahina.kouachi@univ-bejaia.dz.

S. Pronnier[3],
[3]Institut de Chimie des Milieux et Matériaux (IC2MP), Université de Poitiers, 86073 Poitiers Cedex 9, France, gwendoline.lafaye@univ-poitiers.fr, stephane.pronier@univ-poitiers.fr.

G. Lafaye[3]
[3]Institut de Chimie des Milieux et Matériaux (IC2MP), Université de Poitiers, 86073 Poitiers Cedex 9, France, gwendoline.lafaye@univ-poitiers.fr, stephane.pronier@univ-poitiers.fr.

Abstract : The aim of this work was to study the heterogenous oxidation process of Fenton for the decolorization of methyl orange (MO) using Fe-supported montomorillonite clay (Mont) with different contents (xFe-Mont). Morphology and structure of xFe/Mont catalysts were characterized using FX, BET, XRD, TEM and FTIR techniques. The effects of different reaction parameters such as iron loading on Mont, catalyst amount, initial concentration of H_2O_2 and MO dye, and solution pH on the decolorization of MO were assessed. The results indicated that by using 0.1 M of H_2O_2, 20 mg L^{-1} of MO and 40 mg of 1 wt.% Fe^{2+} at pH 3 under ambiant temperature, 99% of MO decolorization efficiency was achieved within 120 min in a batch process. Evaluation of homogeneous phase reaction contribution reflecte that the degradation of MO takes place essentially through a heterogeneous mechanism since the iro leaching is almost negligible. Moreover, the stability and reusability studie of 1Fe-Mont shows an acceptable reusability of the this catalyst after four consecutive runs. So, the results indicated that 1Fe-Mont was a promising catalyst for the heterogeneous Fenton system.

Keywords: Methyl orange, heterogeneous Fenton process, supported catalysts.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

1. Introduction

Development of dye production and application, have conduced many industries to discharging the thousands of tons of dyes into waterways, which can be causing theirs contamination at large scale [1]. Indeed, colored organic contaminants in water are considered as harmful to ecosystem and human health because of their toxic [2], carcinogenic and mutagenic [3] properties. For these reasons, various kinds of methods include biological, physical and chemical treatments have been proposed in order to reduce dye pollution. Among these treatment methods, advanced oxidation processes (AOPs) involves highly active reactive oxygen species such as hydroxyl/sulphate/peroxide radicals, were proposed as a promising alternative approach capable of decompose different organic pollutant. AOPs included sonolysis oxidation [4], photochemical oxidation method [5] and ozone oxidize method [6]. Fenton oxidation is one of simple advanced oxidation processes [7, 8], which is considered as an efficient way to treat wide variety of pollutants with low costs in comparison to other AOPs. Hydroxyl radicals generated from this reaction based on the catalytic decomposition of hydrogen peroxide in presence of ferrous iron have powerful oxidation potential (E_0 = 2.8 V), which has been extensively applied in dyeing wastewater treatment [9, 10]. It should be noted, that the use of heterogeneous reaction is more effective and durable than the homogeneous reaction. The benefits of heterogeneous Fenton process results by limit iron leaching, good stability with a pH working range, low energy consumption and catalyst recyclability [11]. For example, the systems such as Fe- Al/Fe-PILCs [12], Fe/TiO_2 [13], Fe-MMT [14] and iron compounds as Fe_3O_4 [15], FeO [16], were used as heterogeneous system for the treatment of real and synthetic industrial wasterwaters with achieved excellent effect. Clays has recently received much attention because it's being inexpensive and widely available in nature [17]. They represent an attractive substrate for iron immobilization. The wide usefulness of clay minerals is essentially a result of their high specific surface area, high chemical and mechanical stabilities, and a variety of surface and structural properties [18].

This study investigates the decolorization of Methyl Orange (MO) dye by heterogeneous Fenton process using Fe supported montmorillonite (Mont) clay (Fe/Mont) catalyst. MO (pKa 3.4) is non-biodegradable azo dye and can cause serious water pollution and human health problems. Low concentration of this dye in drinking water can cause allergies, nausea, diarrhea and abdominal pain and anemia [19]. The main purpose of the present work is to find the optimum operating parameters such as MO and H_2O_2 concentration, catalyst loading, pH

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

solution to maximize MO dye removal efficiency and also the studied of reusability of the most performed catalyst.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materials

The original clay is a natural bentonite collected from the Maghnia region localized in northwestern of Algeria. The mineral sample was used after homoionization with sodium as preferential compensation cation and followed by the extraction of the ≤ 2µm fraction particles which was mainly composed of montmorillonite (denoted Mont). Hydrogen peroxide (30% w/w) and sulfuric acid was purchased from Biochem. The ferrous sulfate ($FeSO_4.7H_2O$) was obtained from Sigma-Aldrich. The dye was Methyl orange (FW = 327.34 g mol^{-1}, noted MO) provide from Fluka. For an aqueous solution of concentration 20 mol L^{-1}, the absorption spectrum of MO dye in the ultraviolet-visible (UV-Vis) region represent a main band at 502 nm, attributed to the transition of azo bond (Fig. 1).

All of the chemicals used were analytical grade without any further purification.

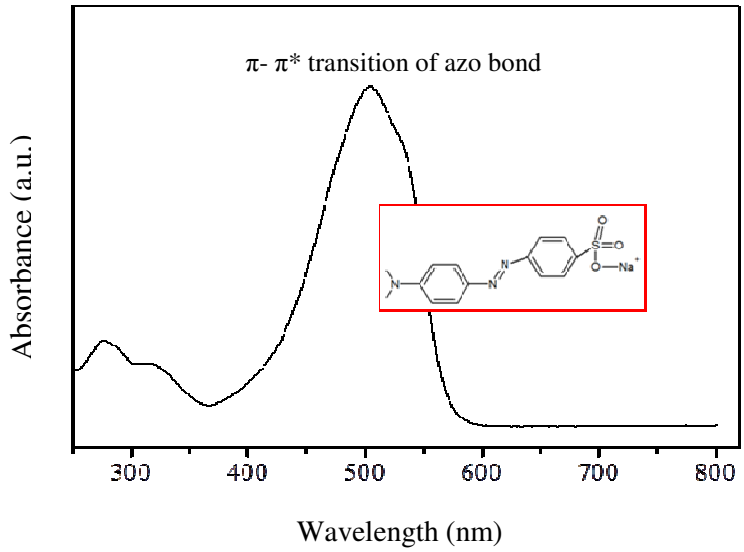


Fig. 1. UV-vis spectra of MO dye at pH 3

2.2. Preparation of the catalysts

Iron catalysts with different metal loadings were prepared by wet impregnation of the clay (Mont) at room temperature using an aqueous solution of ferrous sulfate. The water was

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

slowly eliminated by simple evaporation. After impregnation, the catalysts were dried at 110°C for 12 hours and then calcined at 500°C (heating rate = 3°C min^{-1}) for 4 hours. The resulting catalysts are denoted in this paper as *x*Fe-Mont (*x* = 0.5, 1, 1.5 and 2 % weight).

2.3. Catalyst characterization

Chemical analysis of the samples was carried out by X-ray fluorescence (XRF) using an (S4 Explorer of Bruker AXS) spectrometer. The crystalline structure of the Mont and *x*Fe-Mont were analyzed by an X-Ray diffractometer (D8-ADVANCE A 25), using Cu-K_α radiation (λ = 1.54 nm) at 40 kV and 40 mA. Data were collected from 5° to 60° with a step size 0.04. The BET specific surface areas were measured by nitrogen adsorption-desorption at -196°C using a Micromeritics Tristar apparatus. The BJH method was used to determine the mean pore size. Prior to these physisorption measurements, the samples were degassed at 250°C overnight. Structural and morphological characterization of the samples (Mon and 1Fe-Mont) was carried out by Transmission Electron Microscopy (TEM) by using a JEOL 2100 UHR microscope operated at 100 kV. The samples powder was sonicated in pure ethanol for several minutes. Finally, a drop of this suspension was left over a holey-carbon film supported on a Cu grid, and then it was dried. The semi quantitative analytical for surface element compositions of the samples were determined by energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Infrared spectroscopy spectra were recorded on KBr pellets by a Fourier Transform Infrared spectroscopy (FTIR) using a Shimadzu Spectrum modeler-Infinity-1 spectrometer. The scans were collected for each sample in range of 500-4000 cm^{-1}.

2.4. Catalytic activity

All experiments were carried out in a 250 mL glass beaker filled with 100 mL of an aqueous solution of MO dye at room temperature. The pH solution was adjusted to the desired value using 0.1 M of H_2SO_4 and then a predetermined amount of catalyst was added. The mixture was allowed to stir for 15 min to reach equilibrium. The reactions were initiated by adding predetermined amounts of H_2O_2 solution into the beaker. The mixture solution was stirred with a magnetic stirrer (4 rpm). The samples were taken out from the beaker periodically by filtered using a syringe filter of diameter 0.45 µm to separate catalyst particles from solution. The efficiency of process was evaluated by monitoring the removal of the MO dye by measuring the absorbance of the sample at 464 nm using a UV-Vis spectrophotometer

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

(SpectroScan 50). The degradation efficiency of the MO dye results in decrease in absorbance at this wavelength and it's was calculated using the following equation:

$$\text{Degradation efficiency (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100$$

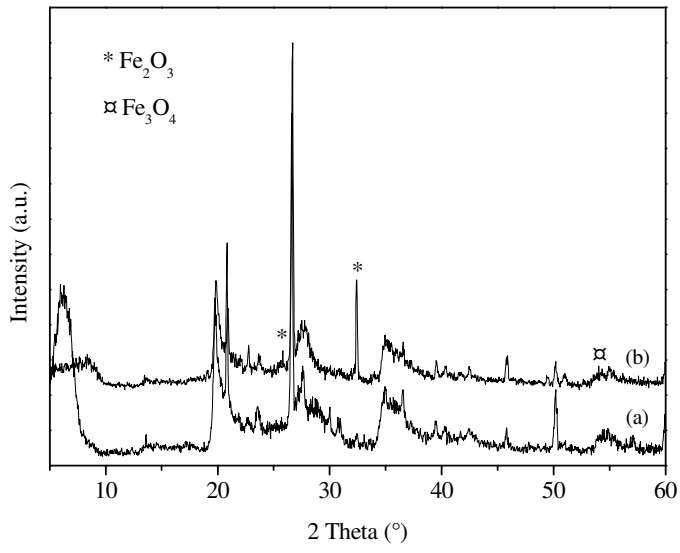
Where C_0 (mg L^{-1}) is the initial concentration of the MO and C_t (mg L^{-1}) is the concentration of the MO at the time, t (min).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Characterization of samples

3.1.1. XRD analysis

Crystalline phases of clay and 1Fe-Mont catalyst were identified by XRD analysis and the resultant patterns were shown in Fig. 2. The XRD pattern of clay (Mont) indicate presence of diffraction peaks correspond to the crystal structure of quartz (2θ = 20.9°, 27.8°, 36.5° and 50.2°) [20] and montmorillonite (2θ = 6.2°, 19.8°, 26.6° and 35°) [21, 22]. In XRD pattern of 1Fe-Mont, in addition to the minerals quartz and montmorillonite, two peaks with low intensity appear at 2θ = 25.1° and 32.2°, and 2θ = 53.7°, which can be associated at crystal phase of Fe_2O_3 [23] and Fe_3O_4 [24], respectively. The low intensity of these peaks would be related to the presence of small particles of iron oxides well dispersed on the surface of the clay. The same result was observed on the 5wt.% Fe-clay impregnated catalyst [25].

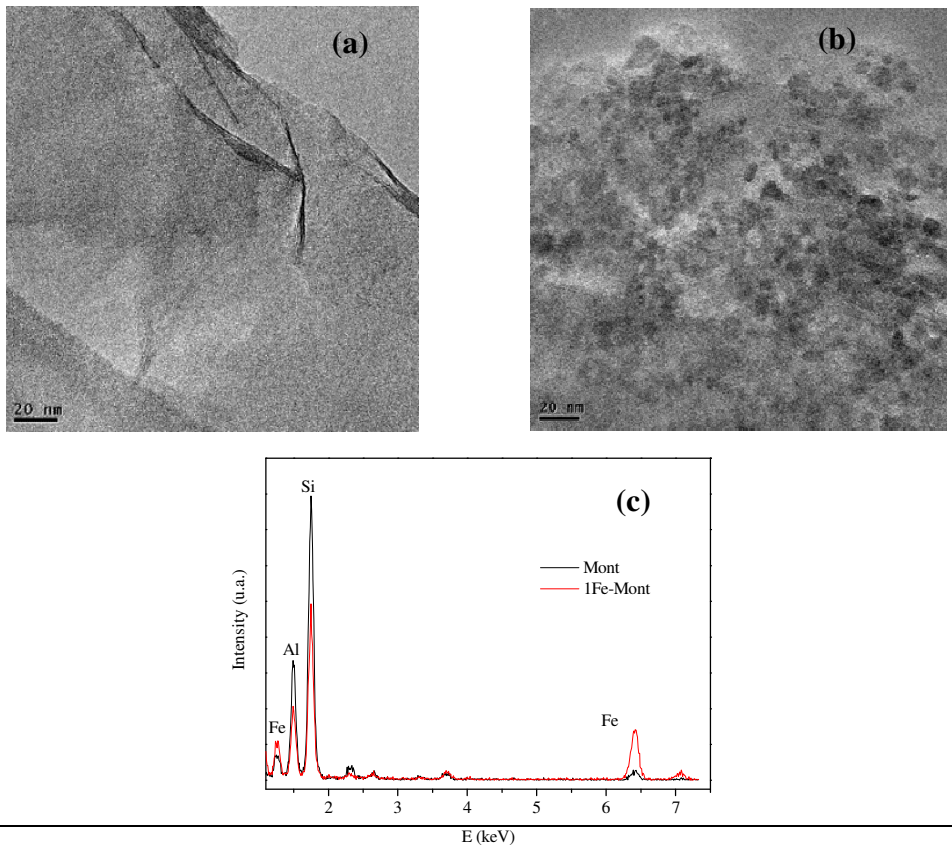


Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Fig. 2. XRD patterns of (a) clay (Mont) and (b) 1Fe-Mont catalyst.

3.1.2. TEM and EDX analysis

In order to have a better idea on the structure, morphology, and mineralogy, the clay (Mont) and 1Fe-Mont catalyst were characterized by TEM as shown in Fig. 3. The comparison of the TEM images of the of Mont clay (Fig. 3a) and the Mont impregnated 1 wt.% iron (Fig. 3b) clearly shows the presence of small particles distribute homogeneously over clay surface. Moreover, electron diffraction investigation performed during the TEM analysis of 1Fe-Mont they it's in agreement with XRD result and confirm the presence of Fe_2O_3 rhombohedral crystalline phase, and Fe_3O_4 orthorhombic and cubic crystalline phases with size particles in the range 5-10 nm. The EDX spectrum presented in Fig. 3 indicates the existence of certain elements, such as Si, Al, Mg, Na, K, and Ca, which are constituents of starting clay. it should be noted that a strong presence of silicon is mainly due to the presence of Quartz. On the other hand, it can be seen increase in Fe amount with decrease in percentage of Si and Al for after impregnation of clay with iron. This is may be the consequence of the exchange of cations Al, Si by Fe(II) [26].



Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Fig. 3.TEM images of (a) Mont clay, (b) 1Fe-Mont catalyst and EDX spectrum

3.1.3. FTIR analysis

FTIR spectra were performed to analyze the chemical structure of the samples studies. It can be seen in Fig. 4, most bands appear at 3631, 3453, 1640, 1458, 1033, 525 and 470 cm^{-1}. The peak at 3631 cm^{-1} is attributed to the stretching vibration of structural –OH groups of the clay, and the one at 3453 cm^{-1} is associated with O–H stretching vibration from the surface adsorbed water molecule [27]. Another peak at 1640 cm^{-1} indicates the presence of the bending H–O–H vibration due to superficially adsorbed water in interlayer. For the peak at 1458 cm^{-1} it's ascribed to the bending vibration mode of physisorbed water on the surface of free silica [28]. The strong characteristic peak observed at 1033 cm^{-1} is responsible to asymmetric stretching vibrations of Si–O bonds, and those at 525 and 470 cm^{-1} are, respectively, responsible for Si–O–Si and Al–O–Si bending vibration [29, 30]. However a new peak appear at 1385 cm^{-1} when montmorillonite clay was impregnated with Fe(II). This is could be assigned to bending vibration of O–H with Fe species present on the surface of clay [31, 32].

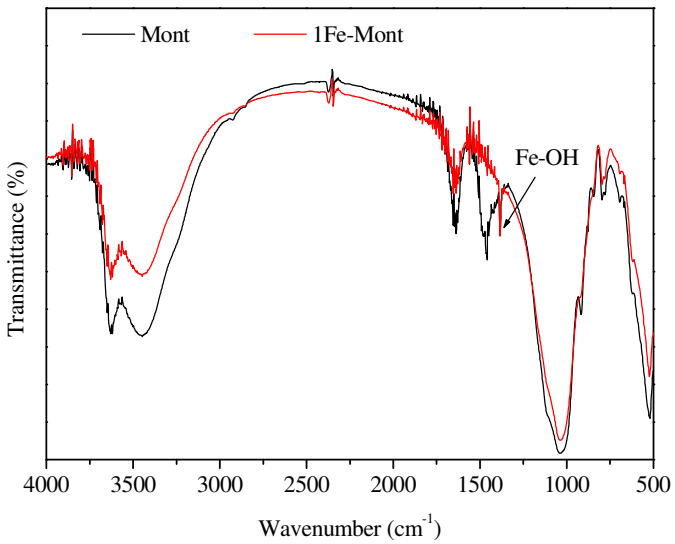


Fig. 4. FTIR spectra of Mont and 1Fe-Mont.

3.2. Catalytic activity

3.2.1. Effect of catalyst amount and iron content

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

In order to determine the amount catalyst and iron loading for optimum MO dye degradation in the Fenton process, experiments were conducted at room temperature and atmospheric pressure for initial concentrations of MO, H_2O_2 and pH set at 20 mg L^{-1}, 0.1 M and 3 respectively.

To evaluate the effect of catalytic amount on MO discoloration, the reaction was performed using 1Fe-Mont catalyst (S_{BET} = 22.7 m^2 g^{-1} and Vp = 63.2 cm^3 g^{-1}) with varying amount from 20 to 60 mg. First, it can be seen from Fig.5a a low MO degradation was happened in the presence H_2O_2 alone within 240 min (15%), which was ascribed to its low oxidation potential ($E^0_{H_2O_2} = +1.77$ V) compared with hydroxyl ($E^0_{HO^\bullet} = +2.81$ V) and hydroperoxide radicals [33]. However, the discoloration rate of MO strongly increased when the catalyst was introduced in the solution indicating that 1Fe-Mont catalyst coupled with H_2O_2 is an efficient system to generated $HO^\bullet$ radicals (Eq. 1) for the degradation of organic pollutant. It must be underline that the elemental composition obtained by XRF analysis revealed an enrichment of montmorillonite with iron amount during catalyst preparation (2.89 wt% versus 3.73 wt.%). Parallels, it was observed that with the increase of catalyst amount from 20 to 40 mg, the degradation of MO increase from 67% to 84% after 60 min and it reaches 99.5% at 150 min with 40 mg of catalyst. In accordance with literature the degradation efficiency enhancement ascribed to the increase number of active sites on the catalyst surface which accelerating H_2O_2 decomposition to produce more $HO^\bullet$ radicals [34, 35]. However, further increase amount of catalyst to 60 mg does not caused any improvement in the degradation of the dye. This is probably ascribed to the aggregation and reduction of active sites [36] may lead them to scavenger effect Eq.2 [37].

The reaction was subsequently evaluated by varying the iron loading (0.5-2 wt.%) keeping the catalytic amount (40 mg) constant. As shown in Fig. 5b, when the iron loading increases from 0.5 to 1.5 wt.% the degradation of MO in 60 min were 30% and 87% respectively increases and reaching optimum for 1Fe-Mont at 120 min (99.5%). This result was predictable, since increasing iron content provide more active sites for H_2O_2 which induced more $HO^\bullet$ in the system, and so leads to increase MO discoloration rate [38, 39]. However, it should be noted that the degradation ability of the system no increase, and even decrease slightly when iron content was 2 wt.%. This may be explained by the fact an excess of iron (> 1.5 wt.%) can have scavenging effect of some $HO^\bullet$ radicals producing less reactive OH^- ions (Eq. 2) to degrade organic pollutant [40]. Based on the above results, 40 mg of Fe-

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Mont catalyst with 1 wt.% of iron were chosen as appropriate system for the follows of the study.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^{\bullet} + HO^{-} \quad (1)$$

$$Fe^{2+} + HO^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + HO^{-} \quad (2)$$

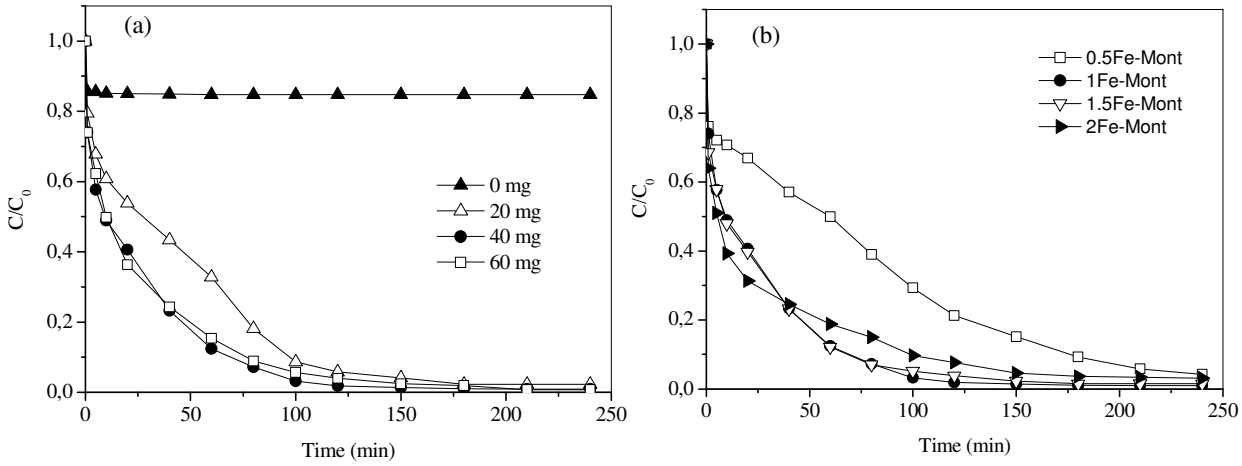


Fig. 5. Effect of catalyst amount (a) and iron content (b) on MO degradation. Reactions conditions: $[MO]_0$ = 20 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 0.1 M, pH = 3.

3.2.2. Effect of the initial MO concentration

The influence of initial MO concentration on MO discoloration was studied at three different dosages (10 to 30 mg L^{-1}). As can be seen in Fig. 6, the efficiency of dye degradation remains no significant difference with increasing MO concentration from 10 to 20 mg L^{-1}. However, by increasing the MO dosage to 30 mg L^{-1}, a decrease in was observed due probably to chemical reaction limited between $HO^{\bullet}$ and the excess of the dye molecules. Indeed, increasing the initial concentration of MO resulted in increasing the dye molecules number while the number of active sites Fe(II) and radicals $HO^{\bullet}$ were constant, consequently, the degradation efficiency of MO decreased. It should note that the complete removal (nearly 99%) of MO dye was achieved after 150 min for all studied concentrations.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

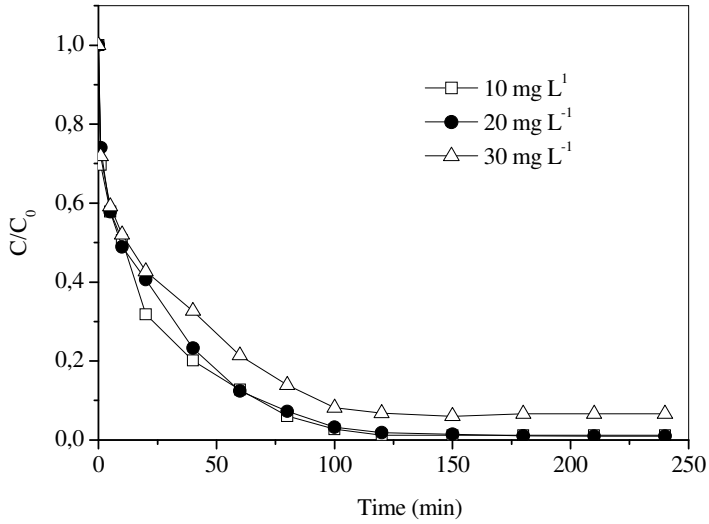


Fig. 6. Effect of MO concentration on MO degradation. Reactions conditions: $[H_2O_2]_0$ = 0.1 M, 40 mg 1Fe-Mont, pH = 3.

3.2.3. Effect of initial H_2O_2 concentration

In view an importance of H_2O_2 to generate the reactive hydroxyl radicals, the Fenton process was carried at different concentrations of this oxidant agent to investigate the efficiency of the 1Fe-Mont on MO degradation. From Fig. 7, it can be observed that increasing the H_2O_2 concentration from 0 to 0.15 M enhanced the MO degradation from 67% to 95% within 60 min of reaction. This is due to a relative high concentration of $HO^{\bullet}$ results from increasing the concentration of H_2O_2. However, with a further increase of the concentration above 0.15 M, the degradation of dye was not improved but dropped down 84%. This decrease of efficiency of dye removal at this dosage of H_2O_2 (0.2 M) could be due to fact that excess H_2O_2 would acts as a trap for radicals $HO^{\bullet}$ and induce to generate of less reactive $HOO^{\bullet}$ radicals (Eq. 3). In addition, hydroperoxyl radical formed could be combining with the $HO^{\bullet}$ (Eq. 4) and leads in declining in the degradation efficiency of MO dye [41, 42]. This result was observed in several other studies [43-46]. From these experimental results, 0.1 M was suitable H_2O_2 concentration in our study conditions.

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + HOO^{\bullet} \qquad (3)$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$HOO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2 \quad (4)$$

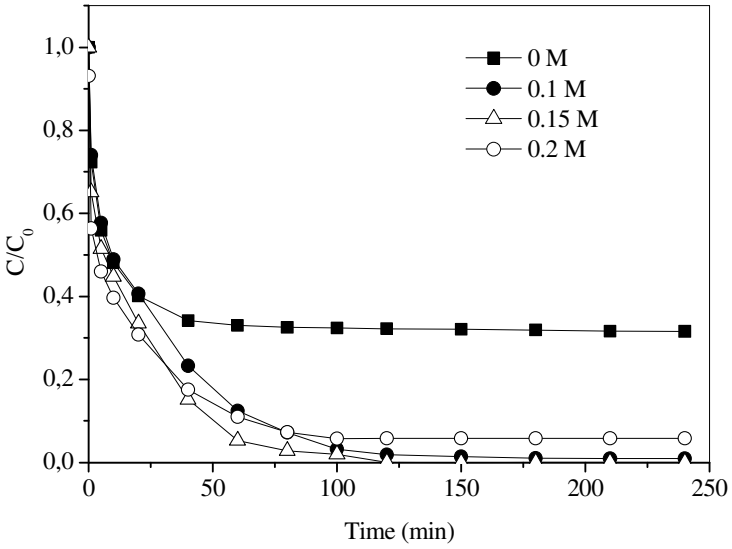


Fig. 7. Effect of initial H_2O_2 concentration on MO degradation. Reactions conditions: $[MO]_0$ = 20 mg L^{-1}, 40 mg of 1Fe-Mont, pH = 3.

3.2.4. Effect of pH solution

The pH in wastewater treatment processes has important effect on Fenton reaction [47] because its controls the catalytic activity in the course of affecting the oxidant, the dominant iron species, and the stability of hydrogen peroxide. Thus, the degradation of MO by 1Fe-Mont catalyst was evaluated in the pH range of 2 to 8. The results in Fig. 8 depict that the optimum solution pH for degradation of MO was achieved at pH 3 with 99.5% degradation efficiency within 180 min reaction. This is in agreement with the work reported by Chen et al. [48] which have demonstrated that the optimum pH of Fenton oxidation mostly falls in the pH range of 2.5-3.5. At pH 2, the degradation efficiency slightly decreased due probably to the formation of oxonium ion ($H_3O_2^+$) resulting from capture of the proton by H_2O_2 according to Eq. 5. Thus, oxonium ion makes H_2O_2 electrophilic, which enhances its stability and presumably reduces its reactivity with ferrous ion [49, 50]. This behavior has also been reported in the literature and explained by hydrogen ion formation which would act as the scavenger of hydroxyl radicals at a very low pH (Eq. 6) [51] where electrons may be gained from ferrous ions. On the other hand, it appears in this work that when pH > 3 the degradation efficiency of MO decrease rapidly. This is probably due to the decrease of the oxidation

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

efficiency associated to rapidly decomposition of H_2O_2 into molecular oxygen without the formation of appreciable amounts of hydroxyl radical. It important to note that the generated molecular oxygen is not be capable of efficiently oxidize the organics in the mild conditions used [52-54].

$$H_2O_2 + H^+ \rightarrow H_3O_2^+ \quad (5)$$

$$HO^\bullet + H^+ + e^+ \rightarrow H_2O \quad (6)$$

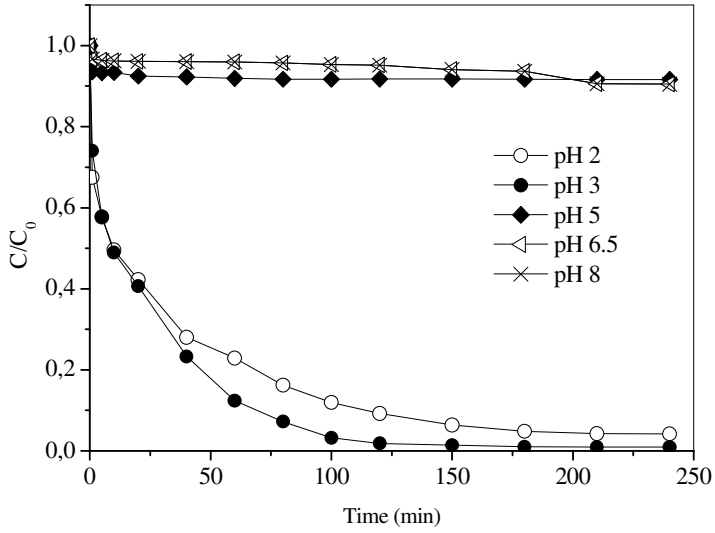


Fig. 8. Effect of pH solution on MO degradation. Reactions conditions: $[MO]_0$ = 20 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 0.1 M, 40 mg of 1Fe-Mont.

3.2.5. Effect of Temperature

The reaction temperature is important operational parameters in the Fenton process and which could affect the dyes degradation. To this fact, the experiments were performed at three different temperatures, namely, 26, 35 and 50°C. The results depicted in Fig. 9, show that MO discoloration rate increased with temperature. For example, MO degradation was 82.7%, 95.4% and 99.6% at 26°C, 35°C and 50°C, respectively within 60 min of reaction. This result suggests that the increase in reaction temperature causes more frequent and rapid collision of H_2O_2 and the catalysts inducing an accelerated of the generation rate of radicals $HO^\bullet$, and consequently increased collisions between the dye and $HO^\bullet$ which improve the removal of MO [55, 56-58]. To further evaluate the impact of temperature on dye

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

discoloration process, the activation energy reaction was evaluated using the Arrhenius equation (Eq. 7).

$$\mathrm{Lnk} = \mathrm{LnA} - \frac{E_a}{RT} \qquad (7)$$

Where E_a (kJ mol^{-1}) is the activation energy (kJ.mol^{-1}), A is the Arrhenius factor, R is the ideal gas constant (8.314 J mol^{-1} K^{-1}), and T is the solution temperature (K). The calculated E_a was resulted to be 27.4 kJ mol^{-1}, which indicates that the solution temperature is a significant factor during MO degradation using 1Fe-Mont catalyst under ours optimized reactional conditions. Regarding thermodynamic parameters given in table, it emerges positive values of ΔS and ΔH which indicates the endothermicity of the Fenton process [59].

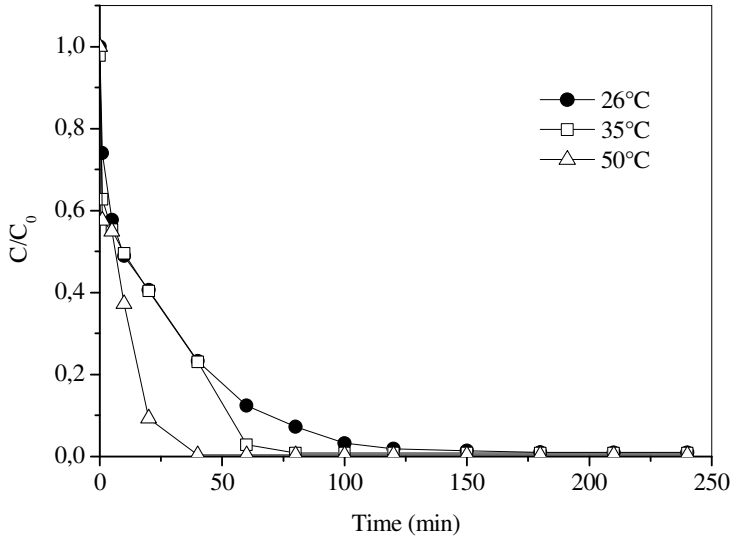


Fig. 9. Effect of temperature on the degradation of MO. Reaction conditions: $[MO]_0$ = 20 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 0.1 M, 40 mg of 1Fe-Mont, pH 3.

T (K)	ΔG (kJ mol^{-1})	ΔS (kmol^{-1} K^{-1})
299	-12.203	0.122
308	-12.199	0.118
323	-14.976	0.121
ΔH (kJ mol^{-1})	24.263	
Ea (kJ mol^{-1})	27.401	

Table 1. Thermodynamic parameters for MO degradation by Fenton process.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

3.2.6. Reactive species in the catalytic system

Isopropanol (IPA) [60], widely known as a hydroxyl radical scavenger was used to pre-confirm the active species in the catalyst system. From Fig. 10, in the absence of H_2O_2, it can be observed that about 68% of MO dye was adsorbed by 1Fe-Mont catalys alone, and that this adsorption rate was almost similar in the presence of the isopropanol (67% for 1Fe-Mont with IPA). This result indicates that IPA does not influence the adsorption phenomenon. However, in the absence of IPAS, additionof H_2O_2 to 1Fe-Mont catalyst lead to increase MO removal rate until 99%. In addition, the removal rate in presence of 1Fe-Mont/H_2O_2 systeme was significantly reduced to 53% when IPA was added. This is indicates that hydroxyl radicals play an important role in the process of catalytic decomposition [61].

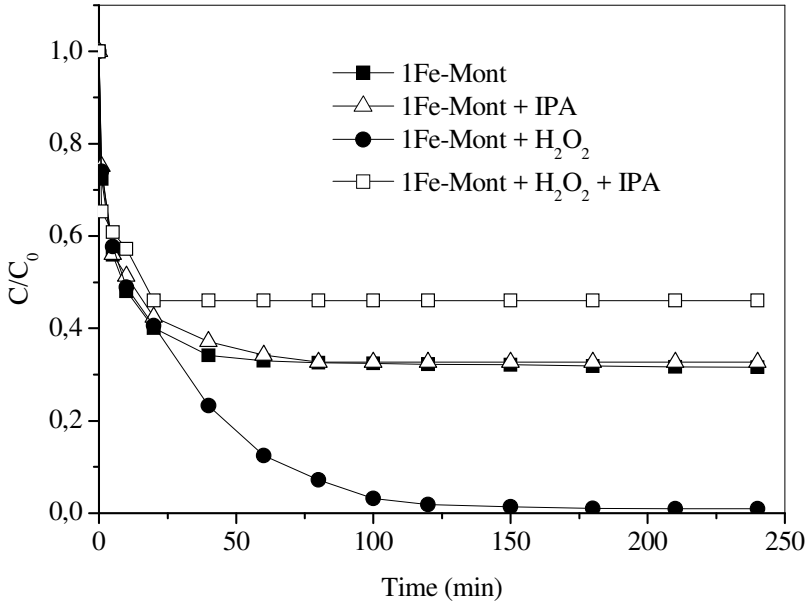


Fig. 10. Degradation of MO dye at different conditions by Fenton process.

3.2.7. Kinetic studies

To investigate the kinetic dye degradation, the experiments were carried out with H_2O_2 alone, 1Fe-Mont alone and 1Fe-Mont/H_2O_2. The results illustrated in Fig. 11a reveals that the incorporation of H_2O_2 to dye solution without addition catalyst, lead to a very low removal

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

rate in order to 15% after 60 min of reaction. This behaviour could relate to the limited oxidation ability of H_2O_2 compared to $HO^{\bullet}$ radical which is the active species in dye degradation process [62]. Whereas, presence of 1Fe-Mont induces a higher degradation efficiency (67 % after 60 min) which is due to the adsorptive capacity of catalyst [63]. Indeed, IR spectrum analysis (Fig. 12) has permit to identify a specific region around 3000 and 2800 cm^{-1} assigned to C-H stretching vibration [64, 65]. However, after addition of H_2O_2 with 1Fe-Mont, more than 95% of MO degradation was enregistered after 100 min of reaction. This result suggest that the presence of iron oxide specie on surface of catalyst how react with H_2O_2 to form $^{\bullet}OH$ which reacts consequently with the dye [66].

Otherwise, based on the data illustrated in Fig. 11b the kinetic tracking via the ln C_0/C plot of MO degradation reflect a pseudo-second order reaction as confirmed by a $R^2 = 0.98$ (Table 2).

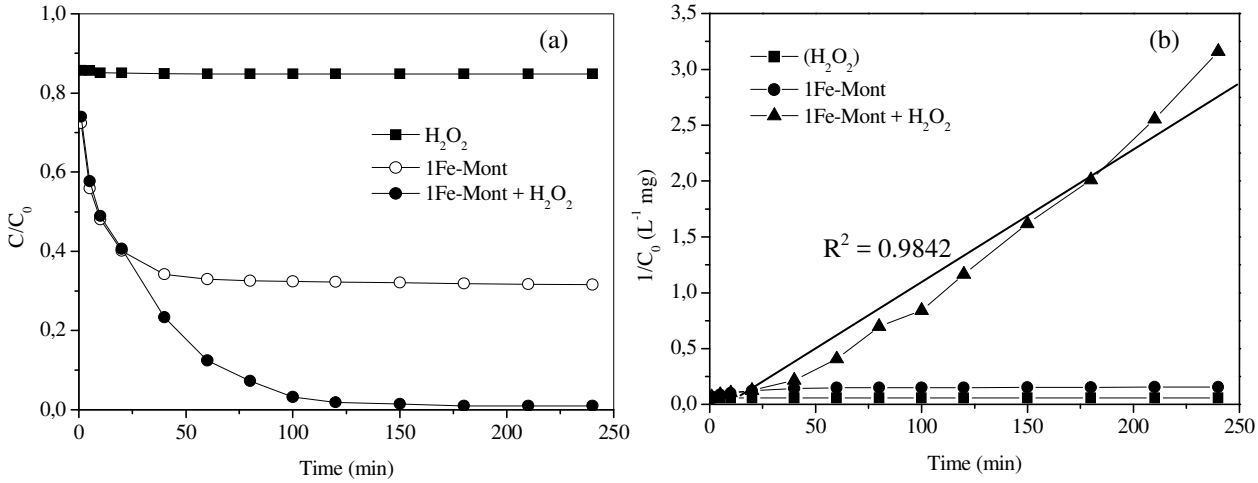


Fig. 11. Degradation of the MO dye under different conditions by Fenton process (a) and kinetic monitoring via the ln C_0/C plot of MO degradation (b)

	H_2O_2	1Fe-Mont	1Fe-Mont + H_2O_2
K (L mol min^{-1})	10^{-5}	0.0003	0.0123
R^2	0.1285	0.5504	0.9842

Table 2. Kinetic parameters of the pseudo-second order

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

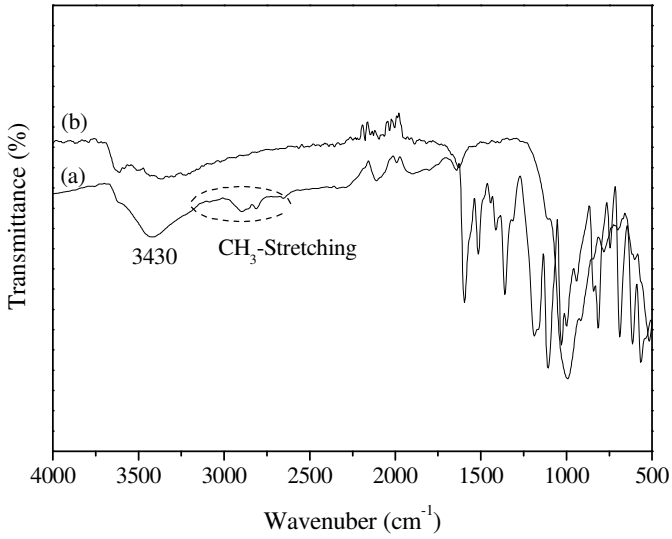


Fig. 12. IR spectra of MO (a) and 1Fe-Mont adsorbed with MO (b).

3.2.7. Comparison between two acid and basic dyes

It is well known that wastewater effluents contain many pollutant organic molecules among for example a mixtures of dyes. So to evaluate efficacy of 1Fe-Mont catalyst in heterogeneous Fenton process the study was realised for decolourization of the anionic dye (MO) and the cationic dye (BM) and this in two different cases (Figure 13). As can observe, the anionic dye degrading slowly compared to the cationic dye, and that in the case of a solution with separate (Fig 13a) or mix (Fig 13b) dyes. This behaviour may be explained by the electrostatic nature of the interactions between the adsorbate and the catalyst surface. In fact, one of the main parameters governing adsorption is the pH zero charge point (pH_{PZC} = 9.3) of the catalyst surface. So that, when the pH value is below the pH_{PZC} value, the catalyst surface is positively charged by the adsorption of H+ ions, which attracts the anionic dye [67]. Above this pH_{PZC} value there is an electrostatic repulsion between the MO and negative charges on the catalyst surface [68]. This difference in degradation is strongly dependent on the basic structure of the molecule and the nature of the auxiliary groups attached to the

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

aromatic nuclei of the dyes. Additionally, the difference in size, as well as the difference in charge state and chemical structure, results in maximum pollutant removal [69].

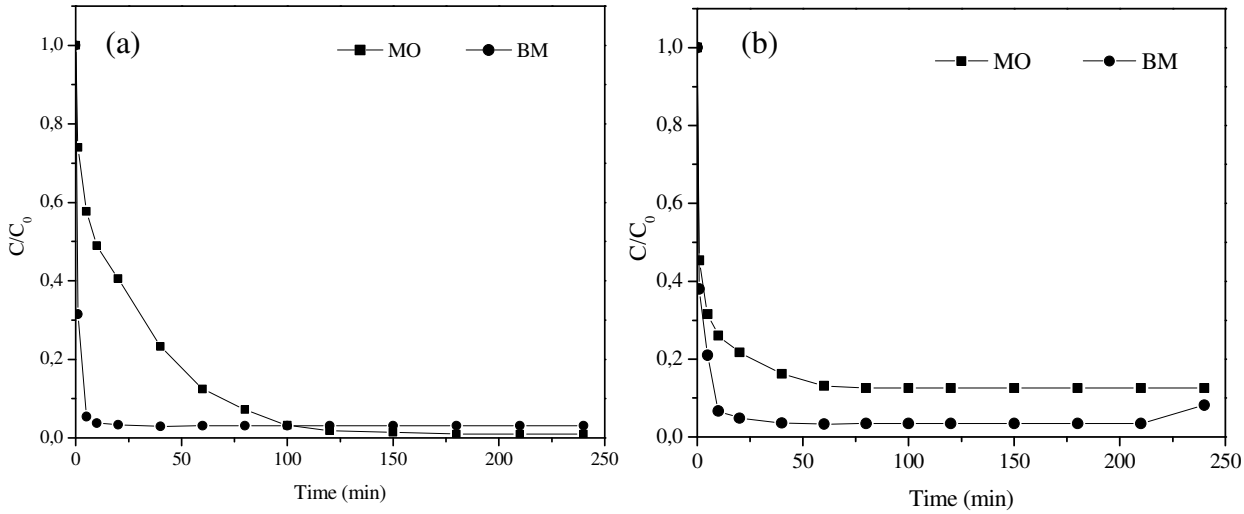


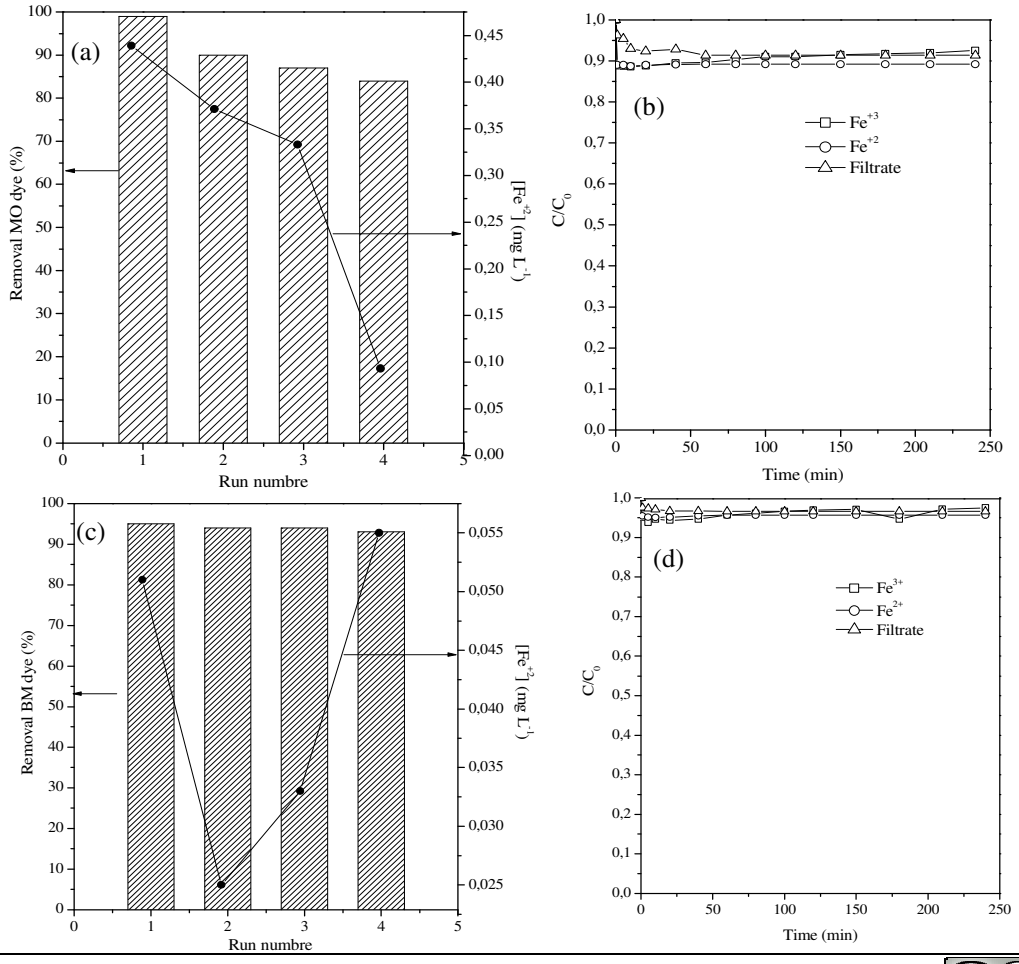
Fig. 13. Removal rate of MO and BM dyes separate (a) and mixed (b) by Fenton process. Reactions conditions: $[H_2O_2]_0$ = 0.1 M; $[MO]_0$ = 10 mg L^{-1}; 40 mg of 1Fe-Mont; pH = 3

3.2.8. Catalyst stability

One of the most important characteristics of a catalyst is its capacity for reusability and stability in long-term. Therefore, the 1Fe-Mont catalyst was applied for degradation of MO and BM, and that for four repeated runs under optimal experimental condition obtained so far. After each treatment process, the catalyst was separated by filtration, washed with distilled water, dried at 110°C, and utilized in the next run. The decolourisation efficiency for these 4 repeated reaction run is illustrated in Fig. 14. The resulting data for MO degradation was reduced slightly from 99% in the first cycle to 85% in the forth cycle as shown in Fig. 14a. One possible reason of the loss activity may be attributed to the organic intermediates species formed during the oxidation process and their surface deposition, induce poisoning the active sites via adsorption [73-76]. In the case of BM dye, it was observed that the degradation efficiency of this cationic dye was maintained in each consecutive run (Fig. 14b) and reach 95% for the four runs, indicating the high stability and reusability of 1Fe-Mont catalyst. In addition, the leaching concentrations of iron in cyclic experiments evaluated by

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

ICP analysis are almost negligible and still exceed the detection limit (< 3 ppm) as reported in the literature [77, 78]. Indeed, the concentrations measured consecutively in the four runs were 0.439, 0.371, 0.333 and 0.093 ppm respectively during MO degradation, and 0.051, 0.025, 0.033, 0.055 ppm during BM degradation. These results suppose that there is a strong interaction between the iron ions and the montmorillonite layers and that the 1% Fe-Mont is quite stable under our experiment conditions. On the other hand, Fig. 14a and b shows that the efficiency of homogeneous Fenton process is significantly lower than the heterogeneous one, i.e. the degradation is essentially throughout a heterogeneous mechanism [81]. Moreover, no significant change in the morphology and in the composition of 1Fe-Mont catalyst was observed, as confirmed by TEM and EDX analysis (Fig. 15) which indicate the quantitative presence of Fe after four consecutive cycles. Also it was found by XRD and IFR (Fig. 16) analysis of catalyst reused after 4th run that the positions of all peaks detected correspond well to those obtained with the fresh catalyst. All these results implying that the heterogeneous Fenton catalyst was quite stable and could be reutilized for degradation of anionic and cationic dye.



Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Fig. 14. Dyes removal and Fe leached during the four runs in presence of MO (a) and BM (b) dye; comparison between homogeneous Fenton process and resulting filtrate from heterogeneous degradation of MO (c) and BM (d).

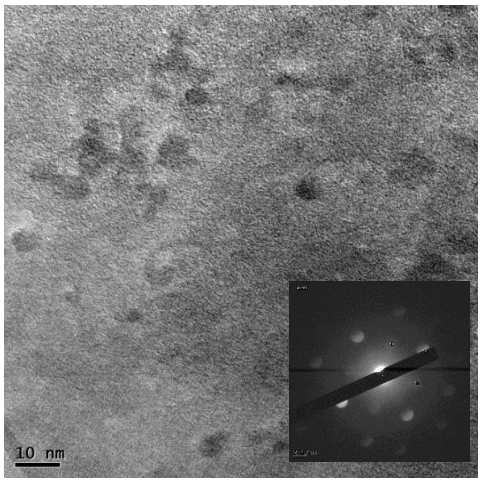


Fig. 15. TEM image of 1Fe-Mont catalyst after 4th catalytic cycle

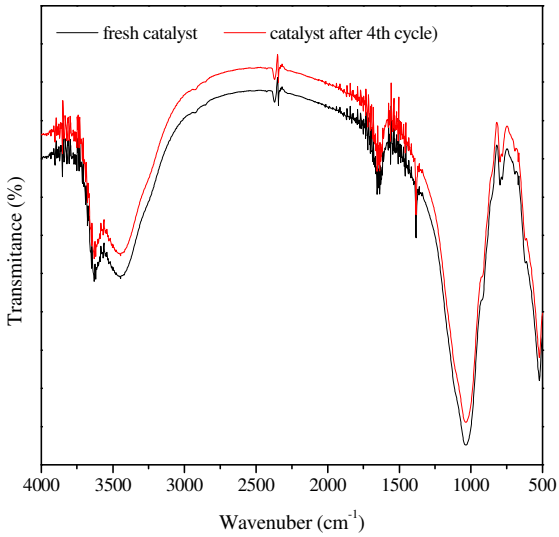


Fig. 16. FTIR spectra of 1Fe-Mont catalyst after and before Fenton process.

Conclusion

In this study montomorillonite -supported iron catalysts (xFe-Mont) were prepared to applied in Fenton catalytic oxidation of methyl orange (MO) dye. It's appears that a good catalytic activity and stability were obtained for the degradation of MO under optimized experimental conditions. The maximum degradation of MO dye was achieved 99 % within 120 min when $[MO]_0$ = 20 mg L^{-1}, $[H_2O_2]_0$ = 0.1 M, 40 mg 1F-Mont at pH 3 under ambient temperature. This heterogeneous catalyst can be simply reused four times without a significant loss of its efficiency with negligible iron leaching (i.e. 1Fe-Mont reserved about 84% of MO degradation after 4^{th} cycle with 0.093 ppm of iron ion in filtrate solution). Additionally, according to the investigation of the kinetic study it appears that the degradation of methyl orange followed a second order reaction (i.e., R^2 = 0.98), and the oxidation process was favourable and endothermic. These results indicate that 1Fe-Mont could be a promising and important catalyst to treatment for discoloration of dyestuff wastewater in industry.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

References

[1] Deflaoui O., Boudjemaa A., Beldjoudi S., Hayoun B., Bourouina M., Bourouina-Bacha S. (2021), *Kinetic modeling and experimental study of photocatalytic process using graphene oxide/TiO_2 composites. Acase for wastewater treatment under sunlight*, J React Kinet Mech Catal 133:1141-1162.
[2] Yuan Y., Ning X., Zhang Y., Lai X., Li D., He Z., Chen X. (2020), *Chlorobenzene levels, component distribution, and ambient severity in wastewater from five textile dyeing wastewater treatment plants*, J Ecotox Environ Safe 193:110257.
[3] Mubarak NSA., Chuan TW., Khor HP., Jawad AH., Wilson LD., Sabar S. (2020), *Immobilized Feβ Loaded Chitosan Film for Methyl Orange Dye Removal: Competitive Ions, Reusability, and Mechanism*. J Polym Environ 29:1050-1062.
[4] Jebaranjitham JN., Mageshwari CR., Saravanan NM. (2019), *Fabrication of amine functionalized graphene oxide-AgNPs nanocomposite with improved dispersibility for reduction of 4-nitrophenol*. J Compos, Part B 171:302-309.
[5] Nerud F., Baldrian P., Gabriel J., Ogbeifun D. (2001), *Decolorization of synthetic dyes by the Fenton reagent and the Cu/pyridine/H_2O_2 system*. J Chemosphere 44:957-961.
[6] Naffrechoux E., Chanoux S., Petrier C., Suptil J. (2000), *Sonochemical and photochemical oxidation of organic matter*. J Ultrason Sonochem 7:255-259.
[7] Zhang NQ., Chen JY., Fang ZQ., Tsang EP. (2019), *Ceria accelerated nanoscale zerovalent iron assisted heterogenous Fenton oxidation of tetracycline***.** J Chem Eng 369:588-599.
[8] Hussain S., Aneggi E., Briguglio S., Mattiussi M., Gelao V., Cabras I., Zorzenon L., Trovarelli A., Goi D. (2020), *Enhanced ibuprofen removal by heterogeneous-Fenton process over Cu/ZrO_2 and Fe/ZrO_2 catalysts*. J Environ Chem Eng 8:103586.
[9] Audino F., Santamaria JMT., Mendoza LJDV., et al. (2019), *Removal of paracetamol using effective advanced oxidation processes*. Int J Environ Res Public health 16:505-521.
[10] Feilizadeh M., Rahimi M., Zakeri SME., et al. (2017), *Individual and interaction effects of operating parameters on the photocatalytic degradation under visible light illumination: Response surface methodological approach*. J Chem Eng 95:1228-1235.
[11] Lu S., Liu L., Demissie D., An G., Wang D. (2021), *Design and application of metal-organic frameworks and derivatives as heterogeneous Fenton-like catalysts for organic wastewater treatment: A review*, Environment International 146 :1066273.
[12] Moma J., Baloyiab J., Ntho T (2018), *Synthesis and characterization of an efficient andstable Al/Fe pillared clay catalyst for the catalyticwet air oxidation of phenol*, RSC Adv., ,8, 30115.
[13] Thakur I., Verma A., Örmeci B. (2021), *Fe-TiO_2 Composite Mediated the Hybrid Effect of Photocatalysis and Photo-Fenton for the Inactivation of Escherichia coli Using a Continuous Flow Recirculation Reactor*, J Ind Eng Chem Res 60:7558-7571.
[14] Guz L., Curutchet G., Torres Sa´nchez RM., Candal R. (2014), *Adsorption of crystal violet on montmorillonite (or iron modified montmorillonite) followed by degradation through Fenton or photo-Fenton type reactions*. J Environ Chem Eng 2:2344-2351.
[15] Jacinto MJ., Souto RS., Silva VCP., Prescilio IC., Kaufmann AC., Soares MA., Souza JR., Bakuzis AF., Fontana LC. (2021), *Biosynthesis of Cube-Shaped Fe_3O_4 Nanoparticles for Removal of Dyes Using Fenton Process*, J Water Air Soil Pollut 232:270.
[16] Van HT., Nguyen LH., Hoang TK., Tran TP., Vo AT., Phame TT., Nguyen XC. (2019), *Using FeO-constituted iron slag wastes as heterogeneous catalyst for Fenton and ozonation processes to degrade Reactive Red 24 from aqueous solution*, J Sep Purif Technol 224:431-442.
[17] Wang Q., Tian S., Long J., Ning P. (2014), *Use Of Fe(II) Fe(III)-Ldhs prepared by co-precipitation method in a heterogeneous-fenton process for degradation of methylene blue*. J Catal Today 224:41-48.
[18] Almeida CAP., Debacher NA., Downs AJ., Cottet L., Mello CAD. (2009), *Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay*, J Colloid Interface Sci 332:46-53.
[19] Yu F., Cao I., Huang J., Wu J. (2013), *Effect of pH on the microstructures and optical property of $FeWO_4$ nanocrystallites prepared via hydrothermal method*. Ceram Int 39: 4133-4138.
[20] Rojas-MantillaSaidy CHD., Raquel FAD., Nogueira P. (2021), *Nontronite mineral clay NAu-2 as support for hematite applied as catalyst for heterogeneous photo-Fenton processes*, J Chemosphere 130258.
[21] Ayodele OB., Hameed BH. (2013), *Synthesis of copper pillared bentonite ferrioxalate catalyst for degradation of 4-nitrophenol in visible light assisted fenton process*, J Ind Eng Chem 19:966-974.
[22] Khankhasaev ST., Dashinamzhilov ET., Dambuev DV. (2017), *Oxidative degradation of sulfanilamide catalyzed by Fe/Cu/Al-Pillared clays*, J Appl Clay Sci 146:92-99.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

[23] Hadjltaief HB., Sdiri A., Ltaief W., Da Costa P., Gálvez ME., Ben Zina M. (2017), *Efficient removal of cadmium and 2-chlorophenol in aqueous systems by natural clay: adsorption and photo-fenton degradation processes*, CR Chim 21:253-262.
[24] Wei W., Wu H., Sun F. (2017), *Magnetite/Fe-Al-montmorillonite as a fenton catalyst with efficient degradation of phenol*, J Colloid Interf Sci 504:611-619.
[25] Daud NK., Hameed BH. (2011), *Acid Red 1 dye decolorization by heterogeneous fenton like reaction using Fe/Kaolin catalyst*, J Desalination 269:291-293.
[26] Barakan S., AghazadehV. (2019), *Synthesis and characterization of hierarchical porous clay heterostructure from Al, Fe -pillared nano-bentonite using microwave and ultrasonic techniques*, J Micropor Mesopor Mat 278:138-148.
[27] Hassan H., Hameed BH. (2011), *Fe-Clay as effective heterogeneous fenton catalyst for the decolorization of reactive blue 4*, J Chem Eng 17:912-918.
[28] Zuo S., Zhou R., Qi C. (2011), *Synthesis and characterization of aluminum and Al/Ree pillared clays and supported palladium catalysts for benzene oxidation*, J Rare Earths 29:52-57.
[29] Wang S., Dong Y., He M., Chen L., Yu X. (2009), *Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb(II) fromaqueous solutions*, J Appl Clay Sci 43:164-171.
[30] Liu Z., Azhar UMD., Sun Z. (2011), *FT-IR And XRD analysis of natural Na-bentoniteand Cu(II)-loaded Na-bentonite, spectrochim. acta part A*, J Mol Biomo Spectrosc 79:1013-1016.
[31] Soon AN., Hameed BH. (2013), *Degradation of acid blue 29 in visible light radiationusing iron modified mesoporous silica as heterogeneous Photo-Fenton catalyst*, J Appl Catal A Gen 450:96-105.
[32] Yaowen G., Yongzhao G., Hui Z. (2016), *Iron modified bentonite: enhanced adsorption performance fororganic pollutant and its regeneration by heterogeneous visible lightphoto-fenton process at circumneutral pH*, J Hazard Mater 302:105-113.
[33] Hu XB., Liu BZ., Deng YH., Chen HZ., Luo S., Sun C., Yang P., Yang S. (2011), *Adsorption and heterogeneous Fenton degradation of 17α-methyltestosterone on nano Fe_3O_4/MWCNTs in aqueous solution*, J Appl Catal B107:274-283.
[34] Wei X., Wu H., He G., Guan Y. (2017), *Efficient degradation of phenol using iron-montmorillonite as a fenton catalyst: importance of visible light irradiation and intermediates*, J Hazard Mater 321:408-416.
[35] Gao YW., Wang Y., Zhang H. (2015), *Removal of rhodamine b with Fe-supported bentonite as heterogeneous photo-fenton catalyst under visible irradiation*, J Appl Catal B Environ 178: 29-36.
[36] Yaoa T., Qib Y., Meib Y., Yanga Y., Aleisac R., Tong X., Wub J. (2019), *One-Step preparation of reduced graphene oxide aerogel loaded with mesoporous copper ferrite nanocubes: a highly efficient catalyst in microwave-assisted fenton reaction*, J Hazard Mater 378:120712.
[37] Cai H., Li X., Ma D., Feng Q., Wang D., Liu Z., Wei X., Chen K., Lin H., Qin S., Lu F. (2021), *Stable Fe_3O_4 submicrospheres with SiO_2 coating for heterogeneous Fenton-like reaction at alkaline condition*, J Sci Total Environ 764:144200.
[38] Kumar P., Agnihotri R., Mondal MK. (2013), *Catalytic treatment of synthetic dye wastewater: COD and color reduction*, J Environ Chem Eng 1:440-447.
[39] Hassan H., Hameed BH. (2011), *Decolorization of acid red 1 by heterogeneous fenton-like reaction using Fe-Ball clay catalyst*, Int Conference On Environ Sci Eng 8.
[40] Idrissi M., Miyah Y., Lahrichi A., Chaouch M., Zerrouq F. (2014), *Preparation and characterisation a catalytic system Cu-Clay for catalytic oxidation of methyl orange with H_2O_2*, Int J Innov Res Sci 3: 2319-8753.
[41] Shi XG., TianA., You JH., Yu ZQ., Yang., Xue XX. (2016), *Fe_2SiS_4 - nanoparticle a new heterogeneous Fenton reagent*, J Mater Lett 169:153-156.
[42] Shi X., Tian A., You J., Yang H., Wang Y., Xue X. (2018), *Degradation of organic dyes by a new heterogeneous Fenton reagent Fe2GeS4 nanoparticle*, J Hazardous Materials 353:182-189.
[43] Jasminder S., Surbhi S., Aanchal., Soumen B. (2019), *Synthesis of Fe_2O_3/TiO_2 monoliths for the enhanced degradation of industrial dye and pesticide via photo-fenton catalysis,* Photoch Photobio A: Chem 376:3242.
[44] Mariana N., Cezar C., Antonius K. (2004), *Effect of dealumination of iron (III)—exchanged y zeolites on oxidation of reactive yellow 84 azo dye in the presence of hydrogen peroxide*, Appl Catal B: Environ 51:149-157.
[45] Shaker H., Khalaf M., Mohammed S., Jaffar A., Shakeel A. (2015), *A kinetic comparative study of azo dye decolorization by catalytic wet peroxide oxidation using Fe-Y zeolite/ H_2O_2 and photooxidation using UV/H_2O_2*, J Reac Kinet Mech Cat 114:795-815.
[46] Kong Y., Zhuang Y., Shi B. (2020), *Tetracycline removal by double-metal-crosslinked Alginate/Graphene hydrogels through an enhanced fenton reaction*, J Hazard Mater 382:121060.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

[47] Cruz A., Couto L., Esplugas S., Sans C. (2017), *Study of the contribution of homogeneous catalysis on heterogeneous Fe(III)/Alginate mediated photo-fenton process*, J Chem Eng 318:272-280.
[48] Chen A., Ma X., Sun H. (2008), *Decolorization of KN-R catalyzed by Fe-containing Y and ZSM-5 zeolites,* J Mater 156:568-575.
[49] Kwon BG., Lee DS., kang N., Youn J. (1999), *Character istics of p-chlorophenol oxidation by fenton's reagent*, J Water Res 33:2110-2118.
[50] Saratale RG., Sivapathan S., Saratale GD., Banu JR., Kim D. (2019), *Hydroxamic acid mediated heterogeneous fenton-like catalysts for the efficient removal of acid red 88, textile wastewater and their phytotoxicity studies. Ecotox*, J Environ Safe 167:385-395.
[51] Aleksić M., Kušić H., Koprivanac N., Leszczynska D., Božić AL. (2010), *Heterogeneous fenton type processes for the degradation of organic dye pollutant in water - The application of zeolite assisted AOPs*, J Desalination 257:22-29.
[52] Hassan H., Hammed BH. (2011), *Fenton-Like oxidation of acid red 1 solutions using heterogeneous catalyst based on ball clay*, Int J Environ Sci Dev 2:218-222.
[53] Ahmadi M., Ramavandi B., Sahebi S. (2014), *Efficient degradation of a biorecalcitrant pollutant from wastewater using a fluidized catalyst-bed reactor*, J Chem Eng 202:1118-1129.
[54] Han X., Zhang H., Chen T., Zhang M., Guo M. (2018), *Facile synthesis ofmetal-doped magnesiumferrite from saprolite laterite as an effective heterogeneous fenton-like catalyst*, J Mol Liq 272:43-52.
[55] Ma XH., Zhao L., Dong YH. (2020), *Oxidation degradation of 2,2,5-trichlorodiphenyl in a chelating agent enhanced Fenton reaction: Influencing factors, products, and pathways*, J Chemosphere 246:125849.
[56] Bencedira S., Bechiri O. (2019), *The oxidation study of fuchsine acid dye by* $HP_2W15MO_3CO_2.5O_{62}$, $20H_2O/H_2O_2$*: temperature effect, kinetic and thermodynamic study*, J Chem Data Collect 25:100327.
[57] Queirós S., Morais V., Rodrigues CSD., Maldonado-Hódar FJ., Madeira LM. (2015), *Heterogeneous fenton's oxidation using Fe/ZSM-5 As catalyst in a continuous stirred tank reactor*, J Sep Purif Technol 141:235-245.
[58] Adityosulindro S., Julcour C., Barthe L. (2018), *Heterogeneous fenton oxidation using Fe-ZSM5 catalyst for removal of ibuprofen in wastewater*, J Environ Chem Eng 6:5920-5928.
[59] Abou-Gamra ZM. (2014), *Kinetic and thermodynamic study for fenton-like oxidation of amaranth red dye*, Adv J Chem Engineer Sci 4:285-291.
[60] Yang H., An TC., Li GY., Song WH., Cooper WJ., Luo HY., Guo XD. (2010), *Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of* TiO_2*: a case of b-blockers*, J Hazard Mater 179:834-839.
[61] Sun L., Yao Y., Wang L., Mao Y., Huang Z., Yao D., Lu DW., Chen W. (2014), *Efficient removal of dyes using activated carbon fibers coupled with 8-hydroxyquinoline ferric as a reusable Fenton-like catalyst*, J Chem Eng 240: 413-419.
[62] Idrissi M., Miyah Y., Benjelloun Y., Chaouch M. (2016), *Degradation of crystal violet by heterogeneous fenton-like reaction using Fe/Clay catalyst with* H_2O_2, J Mater Environ Sci 7 :50-58.
[63] Tang J., Wang J. (2017), *Fe-Based metal organic framework/graphene oxide composite as an efficient catalyst for fenton-like degradation of methyl orange*, J Rsc Adv 7:50829-50837.
[64] Nie C., Zhu P., Wang M., Ma S., Wei Z. (2017), *Optimization of water-soluble polysaccharides from stem lettuce by response surface methodology and study on its characterization and bioactivities*, Int J Biol Macromol 105:912-923.
[65] Yu XH., Liu Y., Wu XL., Liu LZ., Fu W., Song DD. (2017), *Isolation, purification, characterization and immunostimulatory activity of polysaccharides derived from american ginseng*, J Carbohydr Polym 156:9-18.
[66] Benzaquén TB., Ochoa Rodriguez PA., Cánepa AL., Casuscelli SG., Elías VR., Eimer G A. (2020), *Heterogeneous fenton reaction for the treatment of ACE in residual waters of pharmacological origin using Fe-SBA-15 nanocomposites*, J Mol Catal 481:110239.
[67] Yu L., Luo Y. (2014), *The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon*, J Environ Chem Eng 2:220-229.
[68] Djilani C., Zaghdoudi R., Djazi F., Bouchekima B., Lallam A., Modarressi A., Rogalski M. (2015), *Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon*, J Taiwan Inst Chem E 53:112-121.
[69] Sandeman SR., Gun'ko VM., Bakalinska OM., Howell CA., Zheng Y., Kartel MT., Phillips GJ., Mikhalovsky SV. (2011), *Adsorption of anionic and cationic dyes by activated carbons, PVA hydrogels, and PVA/AC composite*, J Colloid Interf Sci 358:582-592.
[70] Xua L., Wang J. (2012), *Fenton-like degradation of 2,4-dichlorophenol using* Fe_3O_4 *magnetic nanoparticles*, J Appl CataL B: Environ 124:117-126.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

[71] Guo J., Al-Dahhan M. (2006), *Activity and stability of iron-containing pillared clay catalysts for wet air oxidation of phenol*, J Appl Catal A 299:175-184.
[72] Rubeenaa KK., Reddya PHP., Laijub AR., Nidheesh PV. (2018), *Iron impregnated biochars as heterogeneous fenton catalyst for the degradation of acid red 1 dye*, J Environ Manag 226:320-328.
[73] Leal TW., Lourenço LA., Brandão HL., Silva A., Souza SMAGU., Souza AAU. (2018), *Low-Cost iron-doped catalyst for phenol degradation by heterogeneous fenton*, J Hazard Mater 359:96-103.
[74] Beldjoudi S., Kouachi K., Bourouina-Bacha S., Bouchene H., Deflaoui O., Lafaye G .(2021), *Experimental and theoretical investigation of a homogeneous Fenton process for the degradation of an azo dye in batch reactor*, J React Kinet Mech Catal 133:139-155.
[75] Azmi NHM., Ayodele OB., Vadivelu VM., Asif M., Hameed BH. (2014), *Fe-modified local clay as effective and reusable heterogeneous photo-fenton catalyst for the decolorization of acid green 25*, J Taiwan Inst Chem E 45:1459-1467.
[76] Chen Q., Wu P., Li Y., Zhu N., Dang Z. (2009), *Heterogeneous Photo-Fenton Photodegradation Of Reactive Brilliant Orange X-GN Over Iron-Pillared Montmorillonite Under Visible Irradiation*, J Hazard Mater 168:901-908.
[77] Rubeena KK., Reddy PHP., Laijub AR., Nidheesh PV. (2018), *Iron Impregnated Biochars As Heterogeneous Fenton Catalyst For The Degradation Of Acid Red 1 Dye*, J Environ Manage 226:320-328.
[78] Shi W., Cheng Q., Zhanga P., Ding Y., Dong H., Duan L., Li X., Xu A. (2014), *Catalytic Decolorization Of Methyl Orange By The Rectorite–Sulfite System*, Catalysis Communications 56:32-35.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

DIELECTRIC BEHAVIOR STUDY OF TERNARY COMPOSITE MATERIALS IN WIDE FREQUENCY BAND

Rabah DELFOUF
1, PhD, Scientific Instrumentation laboratory LIS, Department of electronics, University Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif, Algeria, rabah.delfouf@univ-setif.dz

Nacerdine BOUZIT
2, Pr, Scientific Instrumentation laboratory LIS, Department of electronics, University Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif, Algeria, bouzitnacerdine@yahoo.fr

Nacerdine BOUROUBA
3, Pr, Scientific Instrumentation laboratory LIS, Department of electronics, University Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif, Algeria, bourouband@yahoo.fr

Tarek ARAB
4, PhD, Scientific Instrumentation laboratory LIS, Department of electronics, University Ferhat Abbas Sétif 1, Sétif, Algeria, arab.tarek@yahoo.com

Abstract:

Composite materials are experiencing an increasingly growing development in all fields and more particularly in the electronics industry. The success of composite materials comes from this possibility of obtaining very diverse properties depending on the characteristics of the constituent phases. The required performances such as: low dielectric losses, high permittivity and thermal stability up to microwave frequencies; require improving the dielectric properties of compounds based on titanate of barium, strontium and calcium ($BaTiO_3$, $SrTiO_3$, and CaTiO3). The objective of this paper is to study the dielectric behavior and the characteristics dielectric determination of ternary composites (Epoxy resin (RE) _Barium titanates (TB) _Ferrite (FR)) in a wide frequency band [DC-30GHz] as a function of the volume fraction of $BaTiO_3$. The objective of which is to see the effect of frequency and concentration of charge rates (ferrite) on the behavior of the effective dielectric constant of these composites. The characterization of these composite materials was done using time domain reflectometry.

Key words: Characterization, materials, composite, permittivity.

Introduction:

At the basis of all electronic functions, materials offer a wide field of investigation and give rise to new technologies. More particularly, composite materials allow many applications thanks to their intrinsic mechanical, dielectric or even magnetic properties (**Bouzit N, Fornies-Marquina JM, Benhamouda A, et al, 2007**). Dielectric materials continue to play a very important role in microwave communication systems. Modern electronic devices, with all their

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

complexities, are extremely dependent on the nature and operational safety of the dielectric materials used in their construction (**Bourouba N, Lalla K, Martinez Jimenez JP, et al, 2014**). The study of the behavior of heterogeneous dielectric materials in a wide frequency band brings together the study of the relationships between the electromagnetic properties (permittivity, conductivity) of composites; these electromagnetic properties depend on the characteristics of the constituents and their volume concentrations (**Bouchaour M, Martinez Jimenez JP, Bouzit N, et al, 2018).** The composite materials that we used in this study are based on epoxy resin (RE), which will be loaded with barium titanates ($BaTiO_3$ or TB) and ferrite (FR) in order to determine their permittivity's and conductivities for applications in microwave electronics, miniaturization of circuit components (cavities, antennas, substrates ...).

Materials and methods:

1- Preparation of samples:

For the production of the ternary composite, barium and ferrite titanates were used, all in powder form, bound by an epoxy resin in liquid form. The resin comes in two sachets of equal volume, one containing the pure epoxy and the other with the necessary hardener.

The quantities of titanate and ferrite are added and the whole is stirred very well until smooth dough is obtained. This is then poured into a small parallelepiped-shaped mold from which it is extracted after 20 hours of time during which the mixture polymerizes and hardens (**Bouzit N, 2002**). In this context we have prepared several samples with different volume fractions, it should be noted that the proportion of epoxy resin is set at 70% in all mixtures, therefore the proportions of other inclusions (barium titanates and ferrite) vary between 0% and 30% following a very precise variation step.

2- Machining of samples:

For characterization on a TDR bench, tubular samples are needed. This shape is obtained by making an extraction with a hollow cylindrical drill, of adequate dimensions 7 mm in diameter, from the parallelepiped samples. A hole of 3 mm in diameter is then drilled (**Khouni H, Bouzit N, Martinez Jimenez JP, et al, 2016**).

Polishing is necessary to adjust the samples to the dimensions of the coaxial guide used in TDR (a = 3.04 mm and b = 7 mm), and to obtain flat and perpendicular surfaces. The sample, once prepared and machined, looks like the one in (Fig.1).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)



Fig 1. The Sample Shape.

3- Experimental setup:

The characterization technique adopted in our study is time domain reflectometry (TDR). It is a broadband microwave measurement method, simple and fast, based on the study of the reflection generated by the interaction of an electromagnetic wave with the sample to be characterized which is placed in a coaxial line **(Benhamouda A, 2009)**.

The experimental results of the complex dielectric permittivity were obtained by the TDR using the multiple reflections method exactly the adapted line method which we adopted in our work. Such a measurement system is shown diagrammatically in Fig.2 composed of a step generator with a step pulse of 200 mV and a very short rise time of the order of 20 to 30 ps (model HP 54121 from Hewlett-Packard Company), a sampling probe and a digital oscilloscope (HP 84120B from Hewlett-Packard Company) **(Benhamouda A, Fornies-Marquina JM, Bouzit N, et al, 2009)**. The voltage step propagates along an APC-7 coaxial line whose characteristic impedance is $Z_0 = 50\ \Omega$. The composite sample with a predefined thickness **d** is placed at the end of the coaxial line cell as shown in figure 3 and terminated with a matched load Z_0. The experiments were carried out as described in **(Bakhti H, Bouzit N, Bourouba N, et al, 2017)**.

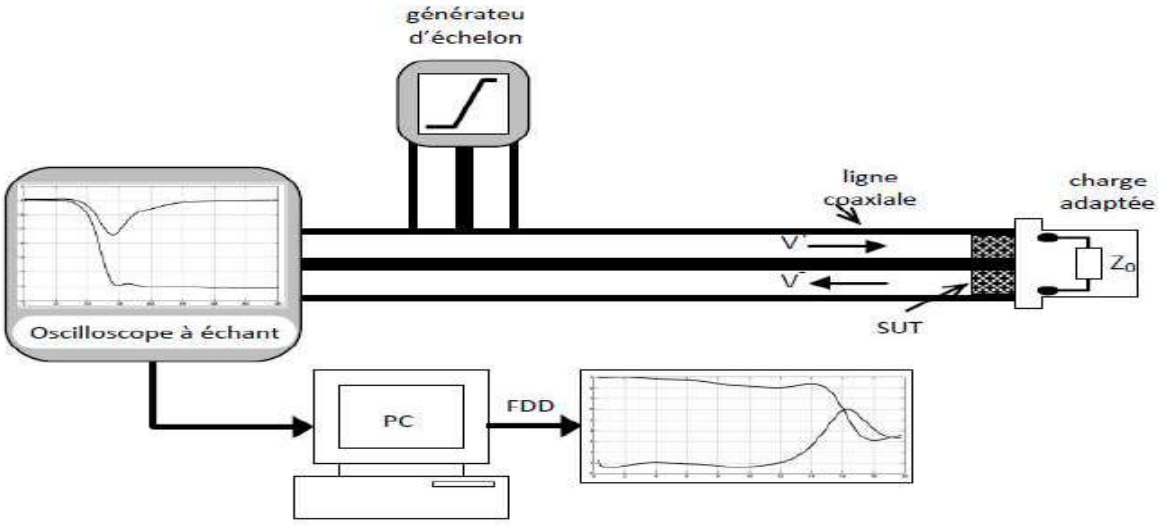


Fig 2. Experimental setup.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

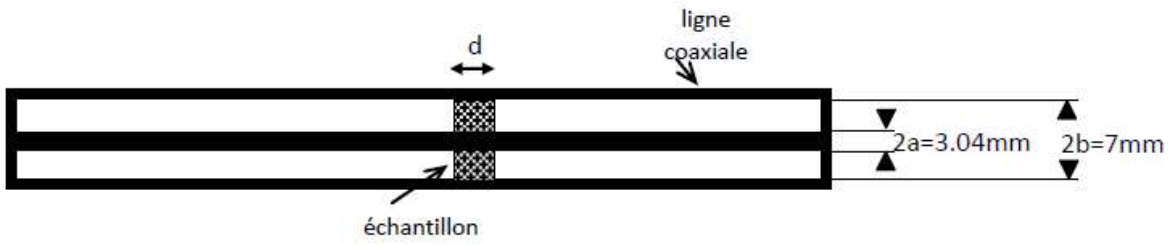


Fig 3. Geometric dimensions of the measurement cell in reflection / transmission.

After applying multiple signal processing theorems, we get the actual signals seen by the measuring device, processing these signals by the DFT to determine the desired reflection coefficient. Calculations of admittance and permittivity were also carried out; all this is carried out by software the PCTMDR.

Results and discussions:

Experimental results obtained by TDR:

The characterization by the TDR measurement bench gives us two time curves: one for the short circuit and one for the sample to be characterized. The following figure shows the superposition for all the samples prepared.

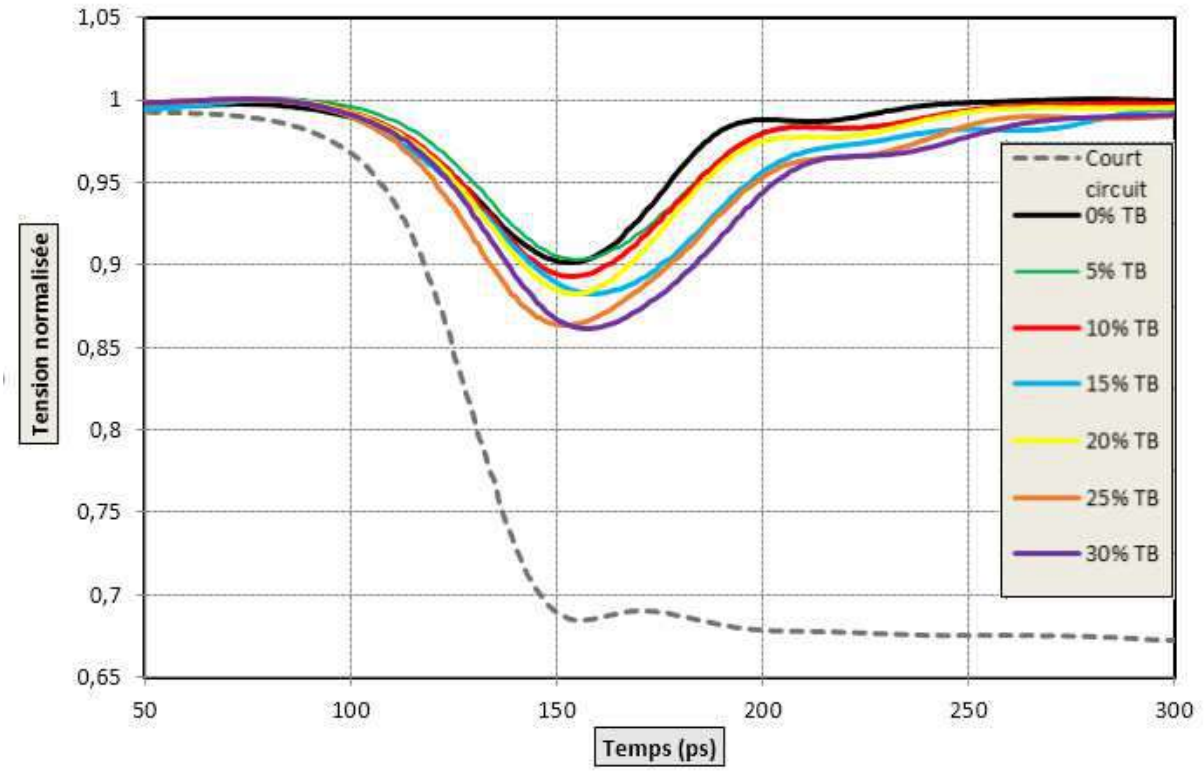


Fig 4. Response by TDR of the composites (RE_TB_FR) as a function of the volume fraction of BT.

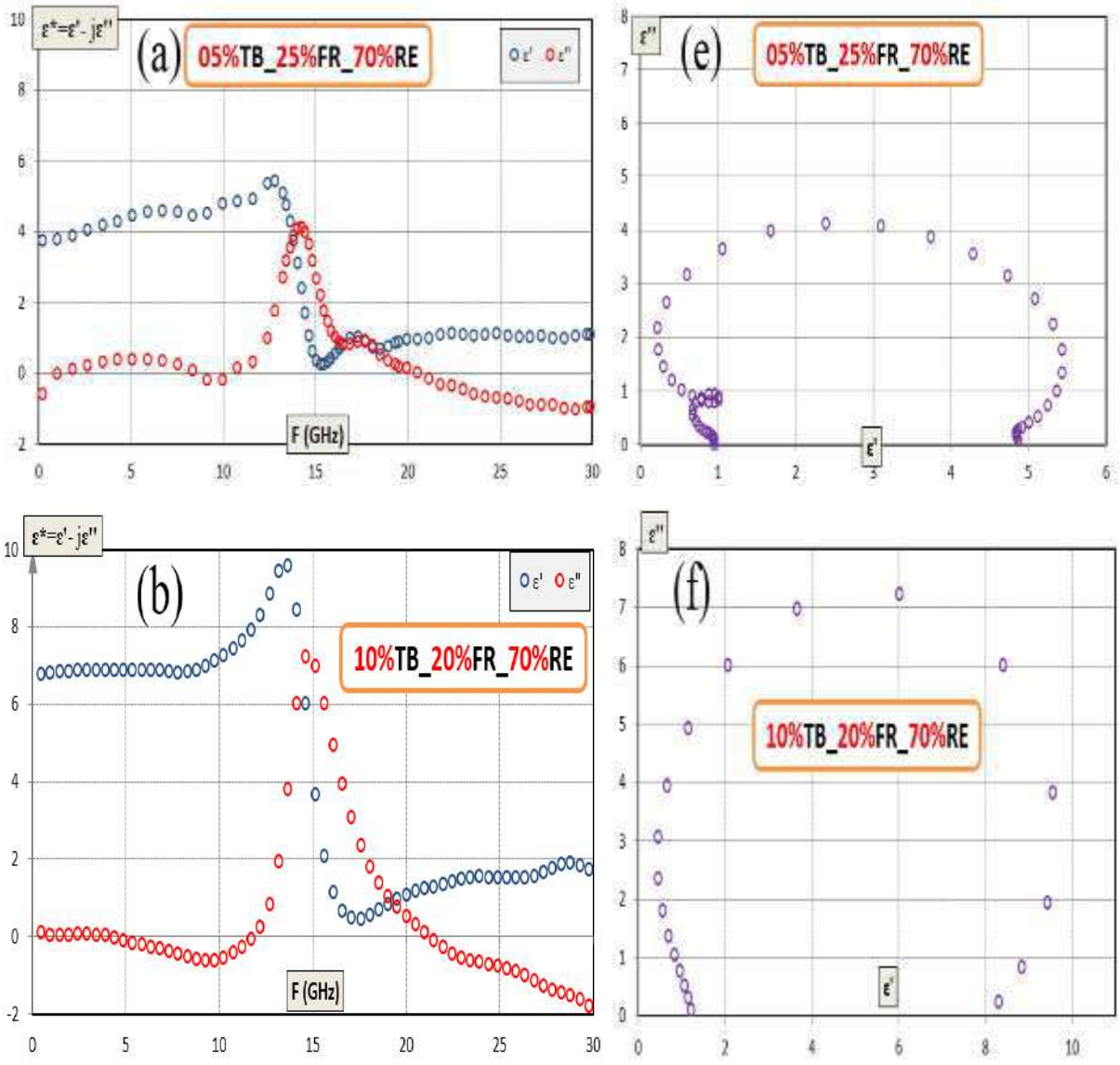
Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

By examining Figure 4, we can directly deduce the nature of the samples which are dielectrics, since the TDR response thus recorded is characteristic of a dielectric material medium. We notice that the minimum of the sample TDR curve changes value depending on the concentrations of the different phases of the mixture. The curve corresponding to the TDR response to a short-circuit shows some slight undulations which are generally due either to static charges on the short-circuit placed at the end of the measuring cell, or to poor contact between the different recordings.

Dielectric behavior as a function of frequency:

Dielectric permittivity is a physical property that depends on the excitation frequency. We propose in this section the raw spectral results of the permittivity for some different series of samples that we have carried out.



Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

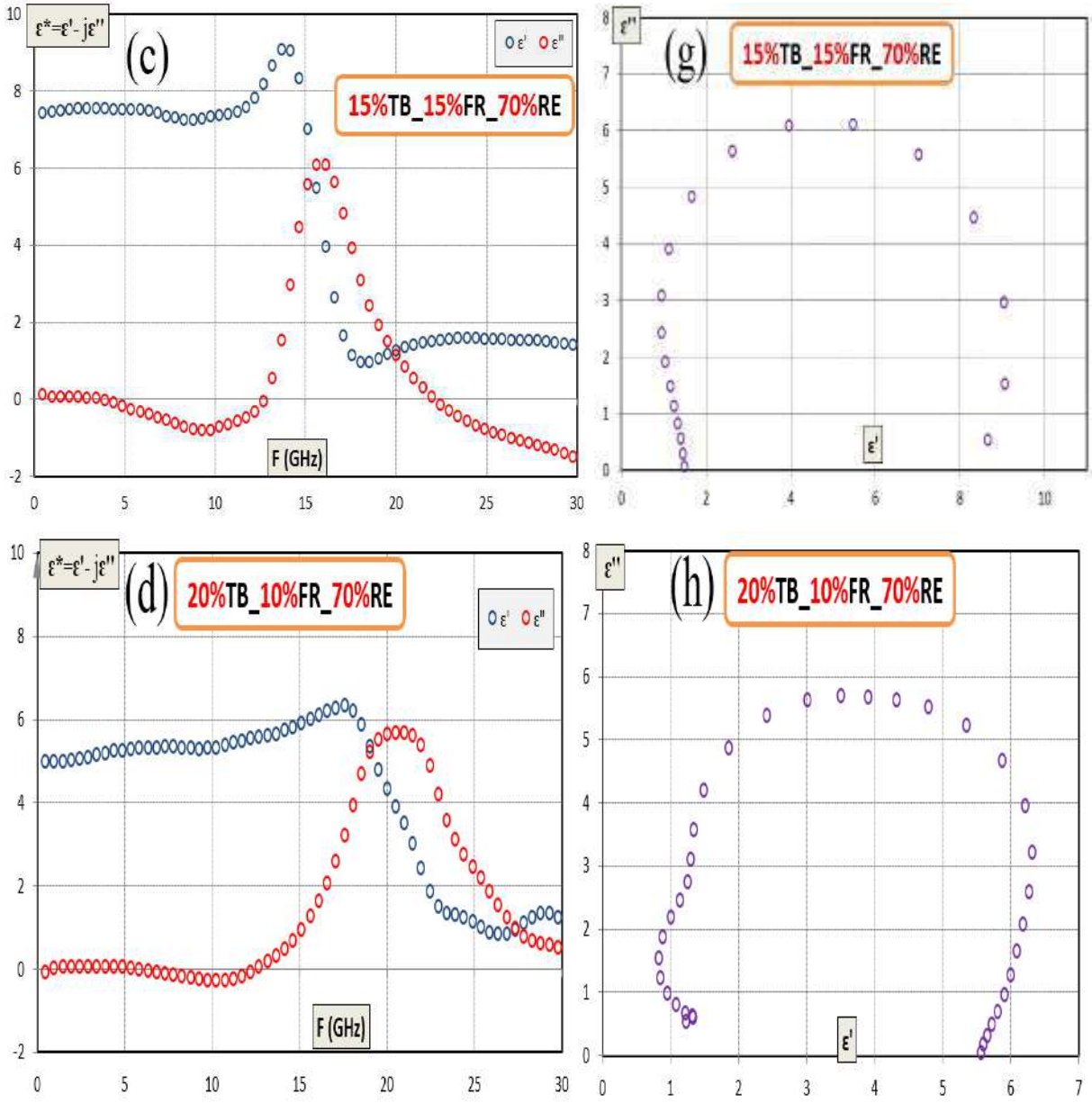


Fig 5. (a), (b), (c), (d), Complex permittivity of composite (RE_TB_FR) as a function of the volume fraction of BT.

(e), (f), (g), (h), The Cole & Cole diagram of composite (RE_TB_FR) as a function of the volume fraction of BT.

By examining figures (5. a, b, c and d), we notice that the real permittivity of the resin is almost constant in the 0-10 GHz band of the frequency spectrum. The imaginary part is quite weak, and can be considered as zero, which means that there is no dielectric loss, despite the small fluctuations which are generally introduced by the unavoidable sources of measurement error. We also note that a dielectric relaxation is characterized by a constant value of real

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

permittivity ε′ followed by a sharp drop, while imaginary permittivity ε″ exhibits a broad peak which passes through a maximum at the resonant frequency.

The resonance frequency of composite moved toward the high-frequency range with increasing the volume fraction of $BaTiO_3$.

The diagram of ε′ as a function of ε″ in figures (5. e, f, g and h), is a semicircle centered on the x-axis (Cole & Cole plot).

Conclusion:

This study analyzes the dielectric behavior of ternary composite materials in a wide frequency band. We have briefly exposed one of the most used techniques in the field of characterization, time domain reflectometry (TDR), we mention the ease of measurements and the precision of the results obtained. Among the multi-reflection methods, the adapted line method is favorable and more suitable for the study of dielectric materials. This work shows that additives aim to reduce dielectric losses and at the same time keep the real high permittivity of the composite materials before the resonant frequency.

References

Bouzit N, Fornies-Marquina JM, Benhamouda A, et al. (2007), *Modeling and dielectric behavior of ternary composites of epoxy ($BaTiO_3$/$CaTiO_3$)*, Eur. Phys. J. Appl. Phys 2(38), 147 – 152, doi: 10.1051/epjap: 2007063.

Bourouba N, Lalla K, Martinez Jimenez JP, et al. (2014), *Dielectric behavior of ternary mixtures: epoxy resin plus titanates ($MgTiO_3$, $CaTiO_3$ or $BaTiO_3$) associated to oxides (CaO, MnO_2 or ZnO)*. Eur. Phys. J. Appl. Phys 1(65), 10202, doi:10.1051/epjap:2013130364.

Bouchaour M, Martinez Jimenez JP, Bouzit N, et al. (2018), *Dielectric behavior of a quaternary composite (RE, BT, MnO_2, CaO) in the band (DC–2GHz)*. Eur. Phys. J. Appl. Phys 1(84), 10201, doi: 10.1051/epjap: 2018180056.

Bouzit N, (2002), *"Caractérisation Diélectrique de Matériaux Hétérogènes par Spectroscopie Temporelle : Application à l'Etude de Composites Polyesters Chargés par des Titanates"*. Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif 1, Algérie.

Khouni H, Bouzit N, Martinez Jiménez JP, et al. (2016), *Study of dielectric behavior of ternary mixtures of epoxy/titanates ($MgTiO_3$, $CaTiO_3$, $SrTiO_3$ and $BaTiO_3$) with carbon black*, Eur. Phys. J. Appl. Phys 2(76), 20201, doi:10.1051/epjap:2016160305.

Benhamouda A, (2009), *Caractérisation Electromagnétique de Polymère Chargé par des Mélanges de Titanates et d'Oxyde en utilisant la Spectroscopie en Domaine Temporel*. Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas Sétif1, Algérie.

Benhamouda A, Fornies-Marquina JM, Bouzit N, et al. (2009), *Dielectric behavior of ternary composites of epoxy/$BaTiO_3$/ (CuO or MgO),* Eur. Phys. J. Appl. Phys 2(46), 20404, doi:10.1051/epjap:2009043.

Bakhti H, Bouzit N, Bourouba N, et al. (2017), *Dielectric behavior of a sintered heterogeneous ternary composite resin/BT/Cu_2O,* Eur. Phys. J. Appl. Phys 2(80), 20202, doi:10.1051/epjap:2017170268.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

STUDY OF THE CORROSION BEHAVIOR OF WHITE IRON IN A SIMULATED FOOD ENVIRONMENT IN THE PRESENCE OF PROPOLIS FROM ALGERIA

Amal Serhane
*Laboratoire d'Energétique Appliquée et Matériaux (LEAM), Université Mohamed SeddikBenyahia, OuledAïssa, B.P 98, Jijel, 18000, Algérie,*amel.serhane@univ-jijel.com

Hakim Bensabra
Laboratoire d'Energétique Appliquée et Matériaux (LEAM), Université Mohamed SeddikBenyahia, OuledAïssa, B.P 98, Jijel, 18000, Algérie hbensabra@gmail.com

Abstract:

Corrosion of food cans, usually the result of an electrochemical process, is of paramount importance to the metal packaging industry. This phenomenon depends on both the physicochemical properties of the food to be preserved and those of the packaging material. The presence of defects on the boxes is one of the most frequent factors allowing the initiation and development of the corrosion process.

The aim of this experimental approach is, on the one hand, to carry out a characterization of the electrochemical behavior of tinplate in an aqueous solution simulating the conditions of acidity and salinity of a tomato paste available on the market. On the other hand, we will evaluate the inhibitory action of a natural compound which is Algerian propolis.

The results obtained indicate that propolis exhibits an interesting anticorrosion effect. This effect is reflected in a change in the corrosion potential and in the green passivation potential of the more noble values as well as a marked decrease in the corrosion current. Analysis of the surface of the samples showed that the protective effect of this eco-friendly inhibitor can be attributed to an adsorption phenomenon of the latter on the metal surface.

Key words: Biocorrosion, tinplate, tins, tomato paste, Algerian propolis.

Introduction:

Metal packaging for food products is part of our everyday world; its importance in domestic and industrial human life is no longer to be demonstrated. The world market for metal containers is estimated at 410 billion units per year. It is mainly divided into beverage cans which represent 320 billion and canned food cans which represent 75 billion [1, 2].

Several metals were used for the design of the various cans, among which we find aluminum and chromium steel [3, 4], silver etc. However, tinplate is by far the most widely used material due to its rigidity and formability (steel), corrosion resistance and weld ability (tin) [5].

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Corrosion of food cans, usually the result of an electrochemical process, is of paramount importance to the food packaging industry; meanwhile, it can be studied from both economic and hygienic aspects. Indeed, the integrity of the degradation problems of metal packaging reported in the literature [6–11] is mainly related to food products. These are stress corrosion cracking, pitting corrosion involving rapid dissolution of iron at fractures or pores of the coating, filiform corrosion with formation of rust on the outer surface of the metal container due to defects scratches in the organic coating [12]

The main goal of this experimental approach is to try to improve the corrosion resistance of tin food cans and thus maximize shelf life. The idea therefore is to add a compound to reduce the aggressiveness of the stored food by acting as a corrosion inhibitor. To do this, we first performed an electrochemical analysis of the behavior of a metallic packaging material in an aqueous solution medium, simulating the pH and salinity conditions of a tomato paste available on the domestic market. We then proceeded to evaluate the effectiveness of Algerian propolis as a corrosion inhibitor in the simulated solution.

Problematic:

The metals used for packaging various foods have the disadvantage of being the site of chemical degradation by corrosion.

This degradation mechanism not only affects the properties of the material, but also causes contamination and modification of the nutritional nature of the stored food due to the release of metal ions.

Materials and methods:

The material concerned is tinplate used as a tin can of tomato paste available on the local market. (Fig. 1)



Fig 1: Tin can of tomato paste

The electrochemical analysis of the material of the study in the electrolytic medium considered, without and in the presence of propolis as a corrosion inhibitor, is carried out using various electro-analytical techniques, namely: measurement of the open circuit potential, polarization potentiodynamics as well as electrochemical impedance spectroscopy.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

The open-circuit potential Ecorr is measured continuously for a determined period (one week) using an assembly made up of a millivoltmeter with high input impedance and a reference electrode with silver chlorides (Ag-AgCl).

Potentiodynamic polarization as well as impedance spectroscopy tests were carried out using a corrosion chain composed of:

A three-electrode electrochemical cell consisting of a saturated calomel electrode (SCE) as a reference, a platinum wick as a counter electrode and the study material as a working electrode.⎫

a SOLARTRON model 1287A Potentiostat-Galvanostat used for plotting polarization curves. The curves were drawn in a potential sweep range of -200 / to +800 mV / Ecorr at a sweep rate of 1 mV / S.⎫

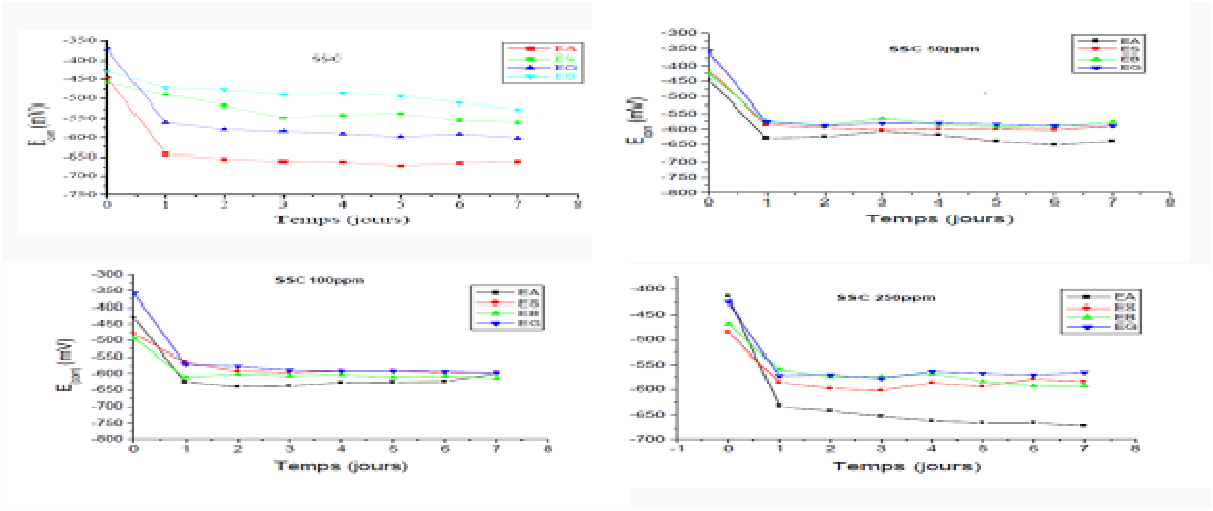
a Potentiostat-Galvanostat of the Radiometer type, model PGZ301 used for carrying out electrochemical impedance measurements. Impedance spectra plotted on the Nyquist plant were obtained in a frequency range from 100KHz to 10mHz with a signal amplitude of 10mV / Ecorr.⎫

All of the was carried out at room temperature and without stirring

Results and discussions:

A - Measurements of open circuit potential:

The curves in Fig 2 show the change in the open-circuit potential of the different samples in the simulated solution free of inhibitor.



Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Fig 2: Curves showing the evolution of the corrosion potential of tinplate in the simulated SSC solution

From these curves we notice that during the whole test period the free potential of the different samples evolves in the same direction. it becomes less and less noble during the first 24 hours then it stabilizes. . However, we see a clear difference between the measured values for each sample:

EEA <EEG <EES <EEB.

On the other hand, and as we can see from the shape of the curves, the addition of propolis to the simulated SSC solution does not really have a significant influence on the evolution of the free potential during the period. Thus we note that, compared to the example solution of inhibitor, the direction of evolution of the potential is maintained for all the samples is practically the same: Ecorr decreases in the first 24 hours then it tends to stabilize during the remainder of the immersion time.

B - Potentiodynamic polarization:

Fig 3 shows the polarization curves reflecting the electrochemical behavior of the material under its different surface states in the simulated solution without and in the presence of the inhibitor.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

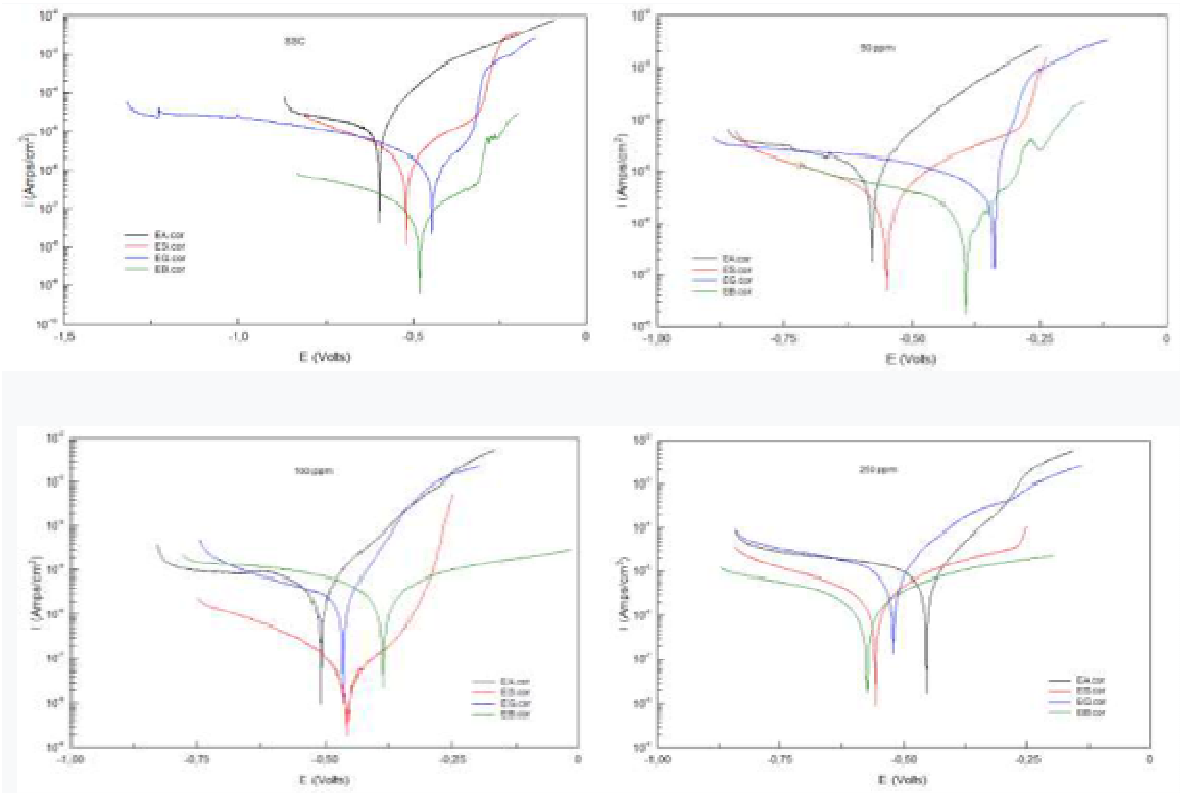


Fig 3: Polarization curves reflecting the electrochemical behavior of the material in the simulated solution without inhibitor: effect of the surface finish

From the appearance of the voltammograms It is noted that the base steel sample has the highest corrosion current density and the least noble depassivation potential, so it is the most electrochemically active. In contrast, the EB reference sample, with a biolac coated surface, is by far the most electrochemically stable because it has the lowest current density and the most positive depassivation potential. The other two samples, ES and EG, show intermediate anticorrosion characteristics.

Unlike the monitoring of the open-circuit potential, the plotting of the α-polarization curves makes it possible to demonstrate a more or less significant effect of the presence of propolis on the behavior of the tinplate. The ES and EB samples appear to be the most resistant against corrosion in the SSC solution with inhibitor, in particular

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

for the concentrations of 50 and 250 ppm. The i_corr corrosion current densities obtained for these two samples are the lowest. The pitting potential Ep presents relatively more noble values.

C -Electrochemical impedance spectroscopy (EIS):

The impedance spectra reflecting the electrochemical behavior of the material in the SSC solution without and in the presence of propolis at different concentrations are represented in FIG. 4. All the spectra, plotted on the Nyquist plane, were after one hour of immersion. of the different samples in the simulated solution.

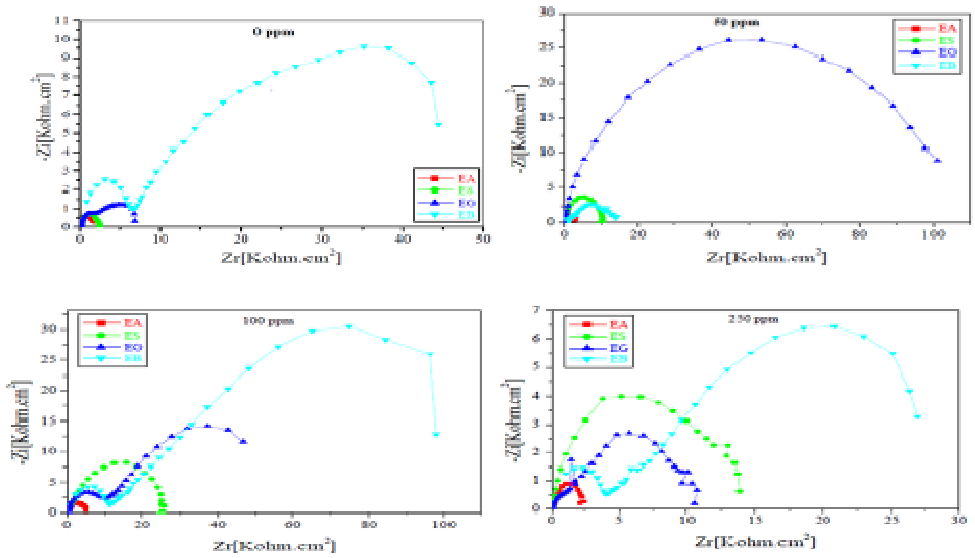


Fig 4: Impedance spectra reflecting the electrochemical behavior of the different samples in the SSC solution

D - Surface analysis:

The macrographs showing the surface state of the different samples after immersion in the SSC solution without and with the addition of propolis at different concentrations are shown in Fig 5.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

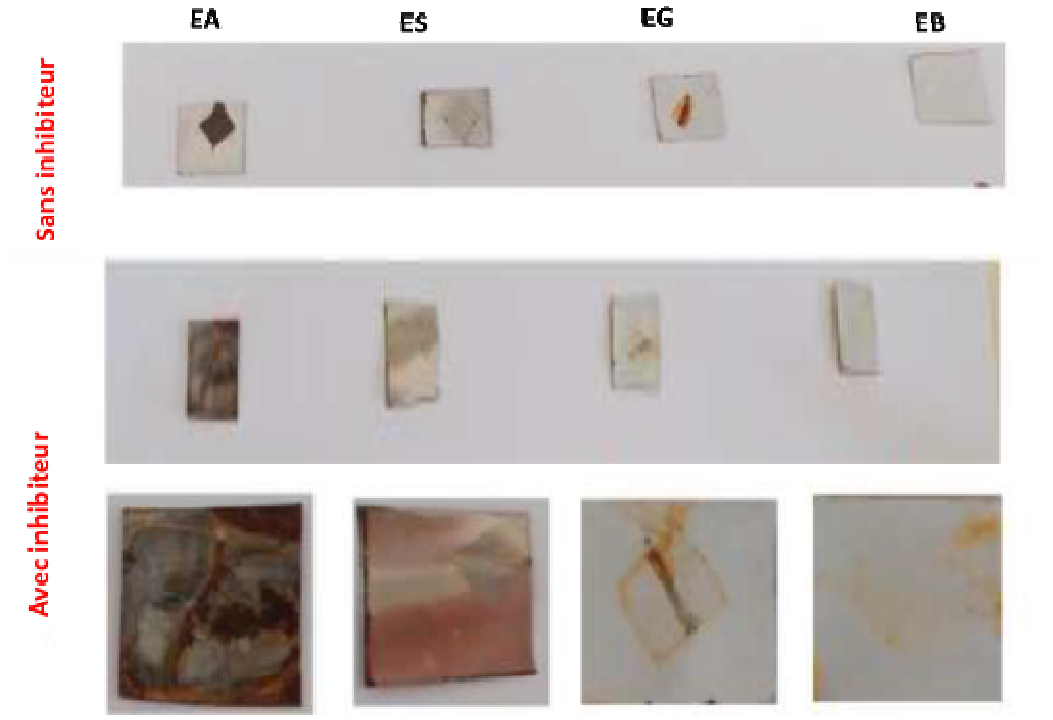


Fig 5: Macrographs showing the surface condition of the tinplate after immersion in the simulated SSC solution in the presence of the inhibitor

As can be seen, macrographic analysis reveals a more or less pronounced attack on the material depending on the type of sample. Thus, we notice that the most severely attacked sample is the EA (sample with a steel working surface). This attack, according to the micrographs, is reflected in localized corrosion with the presence of pitting and a significant amount of iron corrosion product covering most of the surface.

Thus, and according to these macrographs, we see a clear difference between the surface condition of the different samples after immersion in the media considered. In the presence of the inhibitor it appears that the surface of the tinplate is the least attacked.

The surface condition which more clearly reflects the protective effect of propolis is indeed that of the sample EG exhibiting a surface defect in the form of a scratch, FIG. 7. From this figure, it can be seen that the propolis

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

has played its role as a corrosion inhibitor. Its inhibitory action is more and more interesting with increasing concentration.

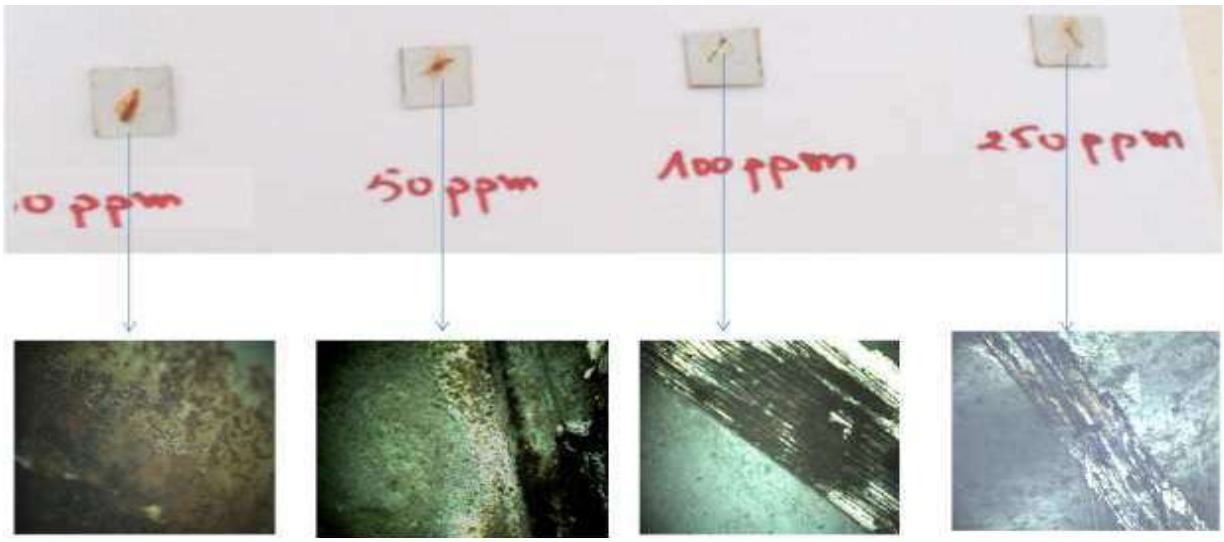


Fig 6: Protective effect of propolis against corrosion of the packaging material with a surface defect in the form of a scratch (sample EG)

C – Discussions:

From the results obtained concerning the electrochemical behavior of the material we noticed a certain agreement between the different characterization techniques used: measurements of open circuit potential, plotting of polarization curves and measurements of electrochemical impedances.

Thus, we found, overall, that the steel surface (EA) sample exhibits the highest electrochemical activity compared to other samples and in both electrolytic media considered. This appears logical because, compared to the sample in tin (ES) and by referring to the standard redox potential table, we notice that the potential of iron (E (Fe2 + / Fe) = -0.44 mV / ENH) is noble month than that of tin (E (Sn2 + / Sn) = -0.14 mV / ENH). As

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

regards the sample surface covered with the biolacquer (EB), the latter is the least electrochemically active compared to the others, because the presence of the biolac layer ensures the electrical insulation of the metal surface which prevents the charge transfer at the metal-solution interface, this was well illustrated by the impedance diagrams obtained.

As for the effect of the inhibitor, electrochemical analysis revealed an interesting inhibitory action of propolis against corrosion of tinplate in the simulated SSC solution. However, this action differs from sample to sample and the concentration ensuring the maximum inhibition rate is different depending on the surface finish of the sample. For the EA, ES and EB samples, the maximum inhibitory effect is obtained for a concentration of 100 ppm, for the EG sample the maximum protection is provided for a concentration equal to 250ppm.

Despite the dispersion of the results obtained by electrochemicals, we affirm that the presence of propolis in the SSB solution more or less inhibited the corrosion of tinplate, because its protective effect was demonstrated by surface analysis. The observations made indicate that in the presence of propolis the surface of the samples is much less attacked, the typical example is that of the sample with the surface defect (EG). From these observations we have found that propolis forms a deposit, which can be the result of chemical or physical adsorption, on the surface of the material and ensures its isolation from the electrolytic medium.

Conclusion:

Corrosion of metal packaging depends both on the physicochemical properties of the food to be preserved (the contents), and those of the packaging material (the container).⌉

"The surface finish of the packaging metal plays a very important role in the corrosion mechanism.

The presence of a surface defect causes a serious decrease in the corrosion resistance of the container and induces the mechanism of localized corrosion.⌉

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

The use of propolis significantly improves the corrosion resistance of tinplate, particularly in the presence of surface defects and Microscopic observations have shown that propolis is adsorbed to the metal surface and forms an insulating deposit providing the desired protection⟩

References:

[01] Sachin, P., Baskaran, S., Hrishikesh, J. et al. An Investigation of Corrosion of Tinplate OilCansDuring Transportation. J Fail. Anal. andPreven. 19, 1544–1550 (2019)

[02] R. Coles, D. McDowell, M.J. Kirwan, Food Packaging Technology (CRC Press, Oxford, 2006)

[03]A.V. Badeka, D. Georgantelis, M.G. Kontominas, M.I. Prodromidis, E.K. Paleologos, Investigation of fishproduct-metal container interaction using scanning electron microscopy X-ray microanalysis. Food Chem. 98(2), 225 (2006)

[04]D.H. Xia, J.H. Wang, S.Z. Song, B. Zhong, Z.W. Han, The corrosion behavior of lacqueredtinplate in functionalbeverage. Adv. Mater. Res. 233–235, 1747 (2011)

[05] J. Martins, Corrosion problems in tinplatecans for storing contact glues for shoes. Eng. Fail. Anal. 26, 258–265 (2012)

[06] J.E. Charbonneau, Recent case histories of foodproduct-metal container interactions using scanning electronmicroscopy – X-ray microanalysisScanning, 19 (1997), pp. 512-518

[07]J.G. Huang, N. Li, D.R. Zhou, Generationreason and corrosion characteristic of cavity of tinplatealloylayerJ Central South UnivTechnol, 11 (2004), pp. 362-366

[08]X.Q. Huang, N. Li, L.X. Cao, H. Zheng, Electrodepositedlanthanum film as chromate replacement for tinplateMater Lett, 62 (2008), pp. 466-469

[09]A.N. Grassino, Z. Grabaric, A. Pezzani, G. Fasanaro, A. Lo Voi, Influence of essential onionoil on tin and chromium dissolution fromtinplateFood ChemToxicol, 47 (2009), pp. 1556-1561

[10]A.N. Grassino, Z. Grabaric, A. Pezzani, G. Squitieri, K. BerkovicCorrosion inhibition withdifferent protective layers in tinplatecans for foodpreservationJ Sci Food Agric, 90 2010), pp. 2419-2426

[11]R. Catala, M. Alonso, R. Gavara, E. Almeida, J.M. Bastidas, J.M. Puente, et al. Titanium-passivatedtinplate for canningfoodsFood SciTechnol Int, 11 (2005), pp. 223-227

[12]J.I.Martins, Corrosion problems in tinplatecans for storing contact glues for shoes, Engineering FailureAnalysisVolume 26, December 2012, Pages 258-265

.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Investigation of structural, electronic and thermal properties of ternary alloys by FP-LAPW method" based on II-VI elements

Ahmed. Belhachemi[1]
1Applied Materials Laboratory, Research Center (ex-CFTE), University Djillali Liabes of Sidi-Bel-Abbes, 22000 – Algeria

Hamza. Abid[1]
1Applied Materials Laboratory, Research Center (ex-CFTE), University Djillali Liabes of Sidi-Bel-Abbes, 22000 – Algeria

Samir Amrani[2]
2.Laboratory of Physico-Chemical Studies, University of Saida, 20000 Saida, Algeria

Mohamed Berber[3]
[3]Advanced Materials and Instrumentation Laboratory, Nour Bachir El-Bayadh University Center, BP 900 route Aflou, 32000, Algeria

Abstract:

Numerical calculations based on the linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within density functional theory (DFT). Ab-initio calculations have been used to investigate the structural, electronic, optical and thermal properties of ternary alloys, The exchange and correlation potential is treated by Wu-Cohen generalized gradient approximation (WC-GGA). Moreover, the Engel–Vosko GGA formalism is also applied to optimize the corresponding potential for band structure calculations. Our investigation on the effect of the composition on lattice constant, bulk modulus, band gap, optical dielectric constant, and refractive index shows a non-linear dependence. The thermal properties of these alloys are obtained through the quasi-harmonic Debye model using a set of total energy versus volume calculations obtained with FP-LAPW method, Our obtained results are in good agreement with the available theoretical and experimental ones.

Keywords: structural electronic and thermal properties - ternary alloys - FP-LAPW method- II-VI elements

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

I.1 Introduction:

Throughout this chapter, we will analyze and interpret the results obtained by calculations of the structural, electronic, optical properties and thermics of binary alloys BeSe, BeTe and ZnSe. However, this conclusion passes by a good comprehension of the fundamental properties of these alloys.

II.1.1. Alloy

In a traditional way, an alloy is a material in metal matter combining two or several metals and possibly elements in nonmetal matter. Now, one defines an alloy like a combination of atoms, ions or molecules to form a material of which properties are different from the components. The fast development of the techniques of the crystalline growth and the practical interest of the semiconductors allowed the realization of several binary alloyings, ternary and quaternary. The advantage of these alloys extends the optoelectronic scope of application thanks to the adjustment of their several physical parameters.

II.1.2. Classification of alloys

The interest of the semiconductors is considerably still reinforced by the possibility of carrying out alloys. For instance, we acknowledge to obtain binary alloyings, ternary, or quaternary which are identified through the following way:

- Binary alloying: consists of two elements A and B on form AB.
- Ternary alloy: this type of alloy is composed of two binary characters AB and AC, the formed alloy can be:

  Ternary alloy anion ABXC1-x

  Cation ternary alloy AxB1- xC

These alloys are characterized by the stoichiometric coefficient X. This parameter makes it possible to vary continuously the properties of material, particularly its gap and lattice parameter which characterizes the elementary mesh size of the crystal lattice.

- Quaternary alloy: it is also possible to work out quaternary compounds which consist of four binary characters. These alloys can be:

  Quadratic solutions of the form: A1-xBxCyD1-y

The triangular solutions which are divided of their share into two classes:

Purely anion solutions: ABxCyD1-x-y

Purely cation solutions: $A_xB_yC_{1-x-y}D$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

The advantage of quaternary alloys compared to binary alloyings and ternary lies in the possibility of adjusting in an almost independent way their cell parameter and the energy of the forbidden band by varying two compositions X and Y. Therefore, it is theoretically easy to obtain the energy of the forbidden desired band all while maintaining the agreement of mesh with the substrate.

II.2 Calculation's details

In our research, we studied the physical properties of ternary alloys by using the method of the increased and linearized plane waves (FP LAPW) **[1].** This method is based on the theory of functional calculus of density (DFT) **[2]** is implemented in the code Wien2k **[3]**. The potential of exchange and correlation are treated within the framework of the approximation of the Generalized Gradient (WC-GGA) parameterized by Wu-Cohen (2006) **[4].** Moreover, only for the electronic properties, we used approximation (EV-GGA) developed by Engel and Vosko (1993) **[5]**. In method FP-LAPW, the unit cell is unscrewed in two areas, an area made up of spheres which do not overlap and are centered on each atom (Muffin-chock spheres) of ray RMT, and an interstitial area (the area which remains). The value of the ray Muffin-chock RMT was fixed at 2.3,2.1,2.2, a.u for Zn, Be, respectively. The basic functions, electronic densities, and the potentials are wide in combination of spherical harmonics to interior of the spheres Muffin-chock until l=10 and in Fourier series in the interstitial area with a cutoff (ray of cut) RMTKmax=8 (where RMT is the smallest ray of the MT sphere, KmyX is the standard of the largest vector of wave used for the development in plane waves of the clean functions). In our calculations, we treated them

Zn: **[Ar]** (3D104s2), Be: **[He]** (2s2): **[Ar]** (3D104s24p4)

As of being states of valence. The process of iterative calculations is repeated until convergence of total energy which is fixed with less 0.1mRyd.

II.3. Results and discussions

III.3.2 Ternary Alloys

In the science of materials, the ternary semiconductor alloys present a broad range of physical properties which can be modelled according to the composition and according to the needs for certain applications **[6]**. They are used for their structures of bands in particular the variation of their gaps energy according to the concentration. Recently, ternary alloys II-VI of the form $A_{1-x}B_xC$ had an important interest in technology because of their multiple applications **[7, 8]**.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Like second phase in this work, we studied the physical properties such as the structural, electronic properties and thermics of the ternary alloys $BeSe_XTe_{1-X}$, $ZnSe_XTe_{1-X}$, $Zn_{1-X}Be_X$, And $Zn_{1-X}Be_XTe$. The study of the properties of these ternary alloys was undertaken with the same parameters used for the binary compounds ($R_{MT}K_{max}$, L_{myX}, R_{MT}), except for the number of special points in the reduced zone of Brillouin or this one was taken equal to 125. We treated the potential of exchange and correlation by the use of approximation *(WC-GGA)*, Moreover the approximation *EV- GGA* was also used for the calculation of the electronic properties. These ternary alloys were modelled for compositions chosen, by super repeated cells of eight atoms.

III.3.2.1. Structural properties

Procedure used to determine the structural parameters of the ternary alloys $BeSe_XTe_{1-X}$, $ZnSe_XTe_{1-X}$, $Zn_{1-X}Be_X$, And $Zn_{1-X}Be_XTe$ consists in evaluating the total energy calculated for various volumes around the volume of balance and for each concentration x= 0.25, 0.5 et0.75. Then they are adjusted with the values *E (V)* using the equation of ***Murnaghan*** **[9]**. The whole of the results of the structural parameters of ternary alloys to knowing the parameter of network to balance has_0 and compressibility *B* modulates it is gathered and compared with other theoretical results available in table **(III-4)**. We noted that our computed values for ternary alloys are in excellent agreement with the computed values by other theoretical methods. It is noted that the experimental results for these alloys are inalienable in the literature.

		Paramètre du réseau a(Å)			Module de compressibilité B (GPa)		
Alliages	X	Nos calculs	Exp	Autres calculs	Nos calculs	Exp	Autres calculs
$BeSe_xTe_{1-x}$	0.25	5.519	…..		64.34	…..	
	0.5	5.405	…..	5.443[a]	67.53	…..	66.26[a]
	0.75	4.967	…..		74.01	…..	
$ZnSe_xTe_{1-x}$	0.25	6.004	…..	6.099[b]	54.05	…..	45.63[b]
	0.5	5.898	…..	5.989[b]	57.55	…..	48.90[b]
	0.75	5.785	…..	5.87[b]	61.36	…..	52.14[b]
$Zn_{1-x}Be_xSe$	0.25	5.555	…..	5.632[c]	69.73	…..	60.810[c]
	0.5	5.440	…..	5.505[c]	73.35	…..	65.407[c]
	0.75	5.305	…..	5.359[c]	76.68	…..	70.136[c]
$Zn_{1-x}Be_xTe$	0.25	6.000	…..	5.952[d]	54.12	…..	55.578[d]
	0.5	5.514	…..	5.838[d]	56.33	…..	59.84[d]
	0.75	5.282	…..	5.718[d]	59.00	.....	64.4[d]

[a]Ref[10], [b]Ref[16], [c]Ref[13], [d]Ref[11].

Table III-4: Parameter of the network has_0 and modulates compressibility *B* for alloys

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$BeSe_XTe_{1-X}$, $ZnSe_XTe_{1-X}$, $Zn_{1-X}Be_X$, And $Zn_{1-X}Be_XTe$.

Results of the study of the parameter of network and the module of compressibility optimized according to the concentration (X) for the BeSe alloys $BeSe_XTe_{1-X}$, $ZnSe_XTe_{1-X}$, $Zn_{1-X}Be_X$, And $Zn_{1-X}Be_XTe$ are indicated in figure **(III-14)**, where the figure **(III-14a)** presents the variation of parameter of network in function (X). It is noted that the curves vary almost linearly with the concentrations (X) thus showing an agreement between calculations *DFT* and the law of ***Végard*** **[11]** which supposes that the constant of the network varies linearly with the composition of alloy.

We calculated the factor of disorder (bowing) of the parameter of network, while using the following form: $a(A_XB_{1X}C) = xa_{AC} + (1- X)\ a_{BC} \ - bx(1\ x)$

where has_{AC} and has_{BC} are the parameters of network of balance for compounds *AC* and *AB* respectively.

Parameters of disorder (bowing) of the ternary alloys $BeSe_XTe_{1-X}$, $ZnSe_XTe_{1-X}$, $Zn_{1-X}Be_X$, And $Zn_{1-X}Be_XTe$ equal to: -0.103 Å, -0.079 Å (ref. **[12]**: -0.075 Å), -0.16Å (ref. **[13]**: -0.1678 Å, ref. **[14]**: -0.213 Å), and -0.113 Å (ref. **[12]**: - 0.002 Å, ref. **[15]**: - 0.116 Å) respectively. This deviation is due to the difference between the parameters of network of the made up binary parents BeSe, BeTe, ZnSe and ZnTe.

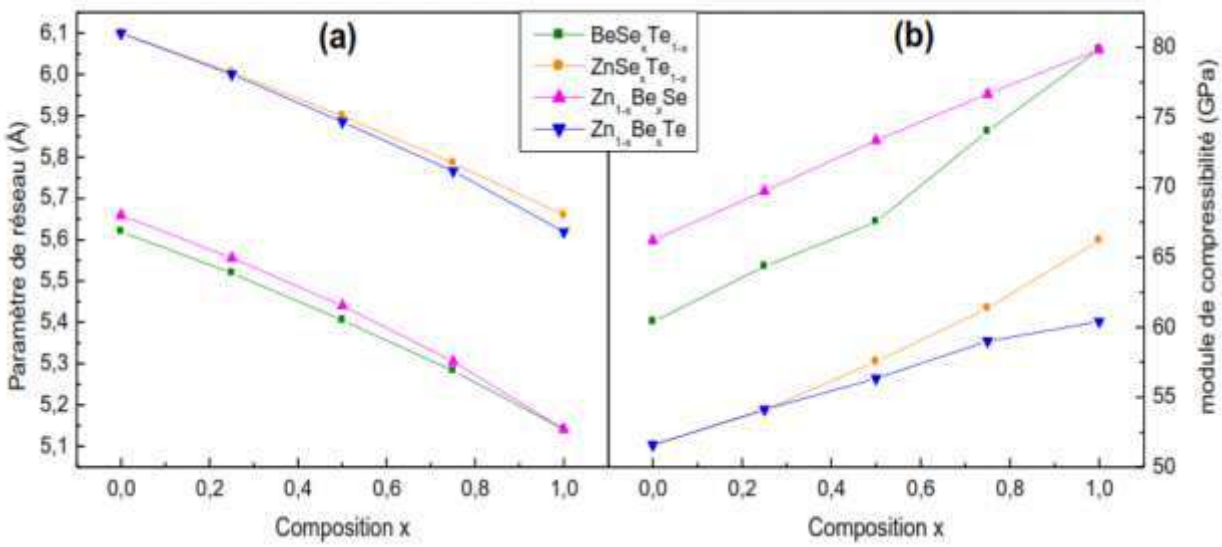
The figure **(III-1b)** illustrates the dependence in composition (X) of the module of compressibility. This variation is compared with the linear law of dependence of concentration (LCD) (Linear Concentration Dependence).

A positive deviation compared to LCD for the BeSe alloys $BeSe_XTe_{1-X}$, $ZnSe_XTe_{1-X}$ was observed, the parameter of disorder is equal to 8.109 GPa, 5.805 GPa (ref. **[12]**: 5.91 GPa) respectively. On the other hand for the alloys $Zn_{1-X}Be_X$, And $Zn_{1-X}Be_XTe$, the deviation is negative and equal to -1.146 GPa (ref. **[13]**: 1.177 GPa), -2.068 GPa (ref. **[13]**: -0.155 GPa, ref. **[11]**: 0.338 GPa) respectively.

The variation with the linearity compared to the LCD is allotted to the difference of the modules of binary compressibility of the compounds parents. It is also noticed that, the variation of the module of compressibility decreases with the increase in concentration (X) of the atom Be (). And

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

consequently, when X varies from 0 to 1, these alloys become compressible.



III.3.2.2. Electronic properties

In this section, we approached the study of the electronic properties of the ternary alloys $BeSe_XTe_{1-X}$, $ZnSe_XTe_{1-X}$, $Zn_{1-X}Be_X$, And $Zn_{1-X}Be_XTe$. For these alloys, the structures of bands were calculated according to the directions of high symmetry in the zone of Brillouin of a cubic mesh. Calculations were carried out by using the parameters of the network of balance optimized in our preceding calculations. The results obtained for the concentrations x= 0.25,0.5 and 0.75 are gathered in table **(III-5)**. It should be noted that gaps calculated for the BeSe alloys$_X$Te$_{1-X}$, $ZnSe_XTe_{1-X}$, $Zn_{1-X}Be_X$, And $Zn_{1-X}Be_XTe$ are direct and in the direction *(→)*. By comparing our results with the available data in the literature, it appears table **(III-5)** that the values of the gaps calculated by our method are in very good agreement with the other work published compared to approximation *(EV GGA)*. To our knowledge no experimental result concerning these alloys is available in the literature.

Alliages	x	E_g (eV) Γ - Γ			
		Nos calculs		Exp	Autres calculs
		GGA	EV		
$BeSe_xTe_{1-x}$	0.25	1.543	2.527	…..	1.91[a]
	0.5	0.714	1.356	…..	
	0.75	2.094	3.141	…..	
$ZnSe_xTe_{1-x}$	0.25	1.038	1.38	…..	1.457[b]
	0.5	1.029	1.878	…..	1.448[b]
	0.75	1.071	1.958	…..	1.545[b]
	0.25	1.658	2.648	…..	2.42[c]

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

ETUDE L'EFFET DE DOPAGE DU COUCHES MINCES DE TiO2 PAR ZN SYNTHESES PAR SOL-GEL METHODE POUR FUTURE APPLICATION PHOTOCATALYS : DEGRADATION DE BLUE MYTHELYNE

Fouzia ABBAS
Research Professor, Université Constantine 1, Laboratoire de céramique, e-mail: f25_abbas@yahoo.fr

Rabah BENSAHA
Professor, Université Constantine 1, Laboratoire de céramique, e-mail: Bensaha@yahoo.fr

Abstract:

The TiO_2 doped Zn thin films were synthesized by sol-gel method at various annealing temperatures (400°C, 500°C). The structural properties, surface morphology and optical properties of TiO2 doped thin film were carried out characterizing using X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, Atomic Force Microscopy (AFM), and UV-vis spectroscopy techniques. The structural analysis shows that the thin films crystallization on anatase and ZnTiO2 phases with grain size change between 10, 22 nm nm and 37 nm. The AFM morphology proves that the roughness increases from 2,59 nm to 5,99 nm with . The absorbance spectra of UV-vis spectroscopy shown that doped TiO2 with Zn to be active for visible light photocatalysis for degradation of methylene blue, the photo activity of films reached to 54,99 as function of annealing temperature.

Keywords: thin films, TiO2-Zn, Structural properties, Optical properties, photocatalys.

1. Introduction:

L'oxyde de titane (TiO_2) présentes des propriétés très intéressantes. L'indice de réfraction des couches minces de TiO_2est relié à la structure cristalline, la taille des cristallites et à la densité des couches. Parmi les phases du TiO_2, l'anatase et le rutile est sans doute les phases, du point de vue photo catalytique les plus actives [3,4]. Toutefois, cette activité se résume à l'utilisation des rayonnements ultraviolets, qui représentent 3 à 5% de la lumière solaire atteignant la terre [5]. C'est au début des années 80 seulement que la deuxième génération de photo catalyseur actif à la fois dans l'UV (290- 380 nm) et dans le visible (380-700 nm) commence à voir le jour, cela n'a été rendu possible que grâce à l'effet du dopage

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

qui déplace l'absorption du TiO_2vers les grandes longueurs d'ondes « Redshift », en introduisant des impuretés et des défauts dans la structure électronique dans la bande interdite, la nature de ces impuretés est primordial.

L'utilisation industrielle première du TiO_2 fût la coloration blanche, de peintures dans un premier temps, puis d'autres produits tels que les cosmétiques ou les aliments. Par ailleurs, le dioxyde de titane absorbe fortement la lumière UV. Cette propriété motive son utilisation actuelle comme catalyseur pour l'industrie chimique [7]. De par son haut indice de réfraction, il est également utilisé pour des revêtements antireflets dans des cellules solaires ainsi que dans de nombreux films développés pour des dispositifs optiques [8]. Le TiO_2 est utilisé aussi pour la détection des gaz en raison de la forte dépendance de sa conductivité électrique en fonction de la composition du gaz ambiant. Il permet ainsi de détecter d'infimes quantités d'éléments gazeux [9].

Les méthodes d'élaboration de matériaux appelées « procédé sol-gel », se sont développées. Ces dernières permettent l'élaboration de matériaux de grande homogénéité et de grande pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles (MOCVD, pulvérisation cathodique, DC magnétron l'évaporation par faisceau électrique, spray...ex, ces méthodes de synthèse n'ont trouvé de véritables applications industrielles qu'à partir des années 1950 [1]. Chimiquement, elles consistent en deux étapes principales qui sont l'hydrolyse (action de l'eau) et la condensation (formation d'un réseau oxyde).

Dans cet article, nous allons étudier les propriétés des couches minces de TiO2 dopées au Zinc, élaborées par la méthode sol-gel sur des substrats en verre pour différentes températures et essentiellement leur application on photoctalyse application par dégradation de Blue méthylène.

2. Materials and methods:

2.1. Elaboration des couches minces de TiO2 dopé Zn par sol-gel

Le précurseur retenu pour la préparation de la solution de dépôt est un alkoxyde organométallique, à savoir le tétrabutyl-orthotitanate Ti ($C_4H_9O)_4$. Le solvant retenu est le butanol (C_4H_9OH). Comme catalyseur nous avons pris de l'acide acétique ($C_2H_2O_2$). Un ajout d'eau distillée permet de contrôler les réactions de polymérisation. Cette solution est transparente de couleur jaunâtre et légèrement visqueuse. L'hydrolyse est réalisée grâce à l'humidité de l'air de la salle et à la température ambiante sous une agitation magnétique continue.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

La solution du dopage de zinc est composée de l'acétate de zinc ((Zn(C2H3O2)2+ 2H2O)) sous forme de poudre. La procédure de préparation inclut la dissolution d'acétate de zinc dans l'acide acétique (C2H4O2) comme catalyseur. Nous agitations les solutions pendant 3 heures, avec l'ajoute des gouttes de l'éthanol (CH3CH2OH) comme solvant, nous obtenus une solution stable, transparente et légèrement visqueuse. Finalement, pour obtenir la solution de TiO2 dopé Zn en mélange les deux solutions sous agitation continue.

Les couches préparées sur lames de verres sont soigneusement disposé au-dessus de la solution. Cette étape du dépôt suivie par deux autres opérations : le séchage et le recuit. Après le dépôt de chaque monocouche, l'échantillon a été séché à 100°C pendant 10 min et recuit pendant 2 heures à températures 400 et 550°C.

2.2. Les techniques de caractérisation

La diffraction des rayons X (DRX) permet l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé. L'analyse est réalisée à l'aide d'un diffractomètre de marque Bruker, modèle D8 Advance, équipé d'une source Cu K_α de longueur d'onde λ = 1,5406 Å et les l'analyse Raman a été effectué par un spectromètre Raman Confocal de type LabRAM Aramis Horiba Jobin Yvon. La morphologie de surface de nos échantillons a été observée par microscope à force atomique de type **Icondimension de** MSC avec système de scanne digital Instrument.

Les caractérisations photocatalys a été réalisé par spectrométrie UV-Visible de laboratoire de céramique sur un spectrophotomètre de type Jasco V-530 à double faisceau dont la gamme spectral s'étale de 200 à 800 nm.

3. Results and discussions:

3.1. DRX analyses

Les diagrammes de diffraction des rayons X (Figure 1) indiquent l'évolution structurale des couches minces de TiO_2 dopées à 5% Zn en fonction de la température de recuit (a)400 °C, (b) 500°C. Ils montrent que les couches minces de TiO_2 cristallisent dans deux phases, la phase anatase et la phase titanate de Zinc ($ZnTiO_3$), nous observons divers plans réticulaire : (210), (101), (104), (004), (200), (116), (105), (204). Nous remarquons que l'intensité des pics s'accroit rapidement en fonction de l'élévation de la température de recuit de 400°C à 500°C se traduit par l'augmentation du taux de cristallisation.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

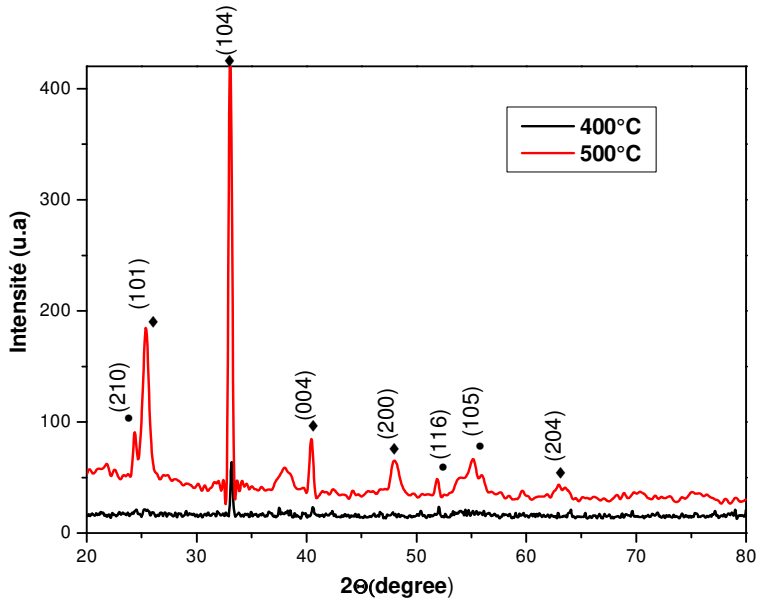


Figure 1 : *Diagramme de diffraction des rayons X des couches minces de TiO2 dopées à 5% de Zn, traitées à différentes température de recuit pour 4 trempages ; ● : $ZnTiO_3$, ♦ : anatase.*

3.1.1. Détermination de la taille du cristalline

Les spectres de diffraction des rayons x ont permis de déterminer la structure ainsi que la taille des nano–cristaux de l'oxyde de titane dopé au Zinc. Nous remarquons que la taille des cristallites diminue en fonction de la température de recuit .La taille des grains est calculée à partir de l'équation de Scherrer [63].

$$L = \frac{0.94\,\lambda}{\beta\,\cos\Theta}$$

- D (nm) : Taille apparente des cristallites
- K est une constante égale à 0,94
- λ (nm): Longueur d'onde de la raie kα du cuivre (λ=1.542Å)
- β est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction
- θ l'angle de diffraction.

Les valeurs calculées de la taille des grains des couches minces dopées à 5 % Zn, ainsi que les plans réticulaires sont illustres dans Tableau 1.

Température	Phase	(hkl)	D (nm)

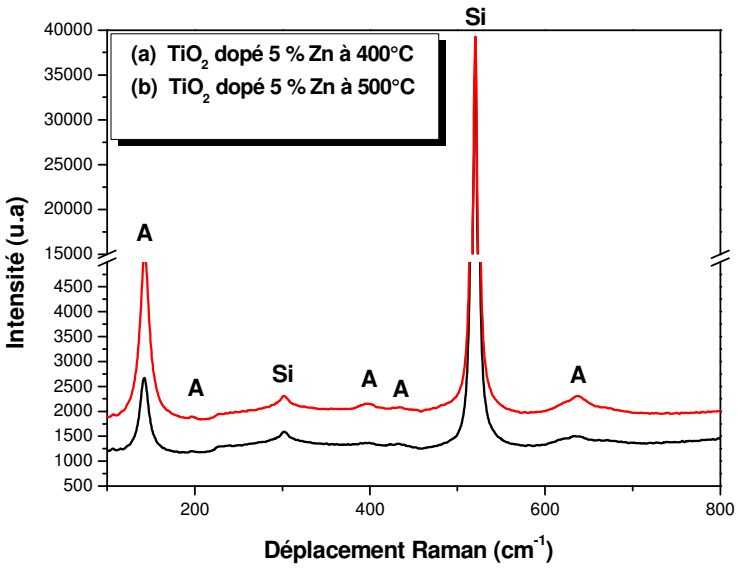
Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

	(°C)			
Couches minces de TiO_2 dopées à 5% Zn	400	anatase	(101)	14.21
		$ZnTiO_3$	(104)	37
	500	Anatase	(101)	10.83
		$ZnTiO_3$	(104)	22,3

Tableau 1 : *valeur de la taille des grains et identification des raies de diffraction X des couches minces de TiO_2 dopées à 5% Zn*

3.2. Raman analyses

La Figure 2 présente les spectres Raman de couches minces de TiO2 dopées au Zn et traitées à différentes températures (400°C, 500°C). On peut voir plusieurs modes de vibration correspondant à la phase anatase E_g, B_{1g} et A_{1g}, et ils sont centrés à : 144 cm^{-1}, 199 cm^{-1},397 cm^{-1}, 435 cm^{-1} et 638 cm^{-1} [64,65]. D'après ces résultats, nous notons que la cristallisation des couches minces s'amorce à partir de la température de recuit égale 400°C. A la température de recuit 500°C, nous observons que les pics associés aux vibrations des modes Eg de l'anatase sont bien résolus et beaucoup plus intense. Par contre, on remarque que il y pas des pics correspond au zinc, ce résultat peut expliquer par l'insertion des atomes de zinc dans la matrice de TiO_2.



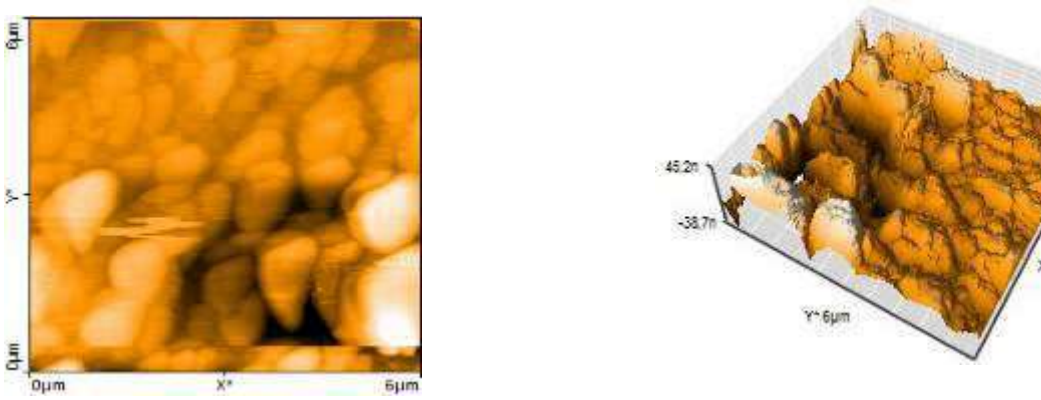
Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Figure 2 : *Spectres de Raman des couches minces de TiO2 dopées 5 % Zn, obtenues pour 4 trempages et traitées à 400 et 500°C.*

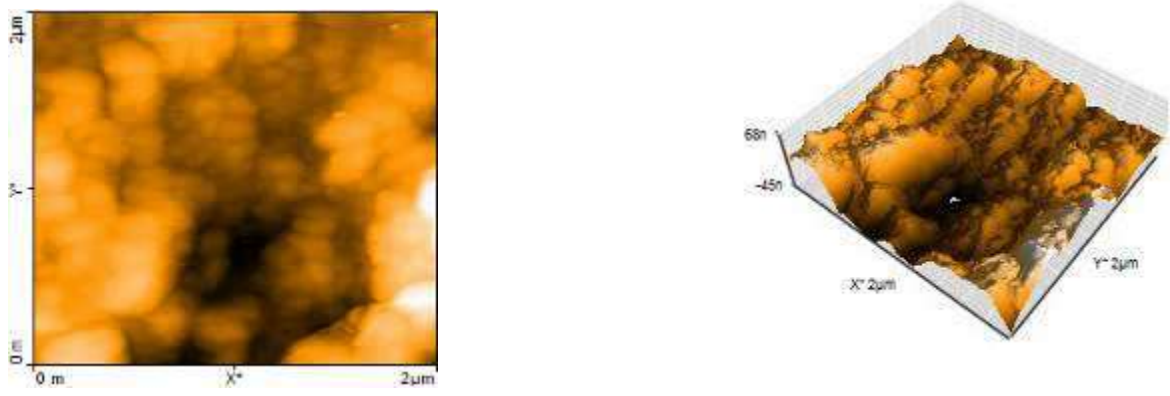
3.3.Microscopie à force atomique (AFM)

La figure.3 présente l'évolution de la rugosité de surface des films avec l'augmentation de la température (400°C à 500°C) pendant 2 heures.

Nous observons une augmentation de la rugosité en fonction de l'augmentation de la température, la taille des nanoparticules à la surface évolue différemment. Pour les films synthétisés à 500°C, nous observons deux types de grains à la surface des couches minces (sphérique et triangulaire). La taille des nanoparticules est homogène. Ainsi, on remarque que les valeurs de RMS augmentent de 2,59 nm pour 400°C à 5,99 nm pour 500°C. Nous notons que ces observations sont en corrélation avec les résultats obtenus par DRX.



400°C(a)



500°C(b)

Figure. 3 : *Image AFM à 2 dimensions et 3 dimensions des couches minces de TiO2 dopées 5 % Zn traitées à différentes températures*

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

3..4.Application de TiO_2 dans la photocatalyse

Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse. C'est le matériau le plus actif pour la dégradation de polluants et il présente de plus de nombreux avantages : non toxique, stable, peu coûteux. La photo-dégradation a été conduite par une lampe UV. L'agitation de la solution du colorant bleu de méthylène est assurée magnétiquement par un agitateur placé au-dessous de la lampe UV (λ=365nm). Le colorant étudié est le bleu de méthylène, le catalyseur utilisé est nos couches de TiO2 dopé 5% Zn.

La solution de Blue méthyléne est préparée à une concentration de 10^{-4}mol/l. Un volume de 25 ml est placé sous la lampe UV. Le mélange est agité pendant 2 heures sous l'irradiation. Des prélèvements à différentes intervalles de temps sont réalisés à l'aide d'une seringue de 3 ml. Les échantillons filtrés pour éliminer le catalyseur en suspension ensuite ils sont analysés avec spectrophotomètre UV-visible.

3.4.1.Adsorption du bleu de méthylène (MB)

La dégradation du bleu de méthylène est étudié en présence des couches de TiO2 dopées Zn avec différentes température (400°C, 500°C) sont ajouté à la solution du bleu de méthylène (MB) et mettez en agitation sous lampe UV, qui émis à une longueur d'onde de 365 nm avec une énergie de 15W pendant 2 heures. La figure.4, présentes les spectres d'absorbance des couches minces d'oxyde de titane dopées pour différentes températures de recuit allant de 400 à 500 °C. D'après les résultats de cette étude, dé colorisation du bleu de méthylène croît avec l'augmentation de température. Ces résultats indiquent que la photo dégradation du bleu de méthylène augmente sur la surface des couches minces de TiO_2 dopées et avec l'augmentation de la température.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

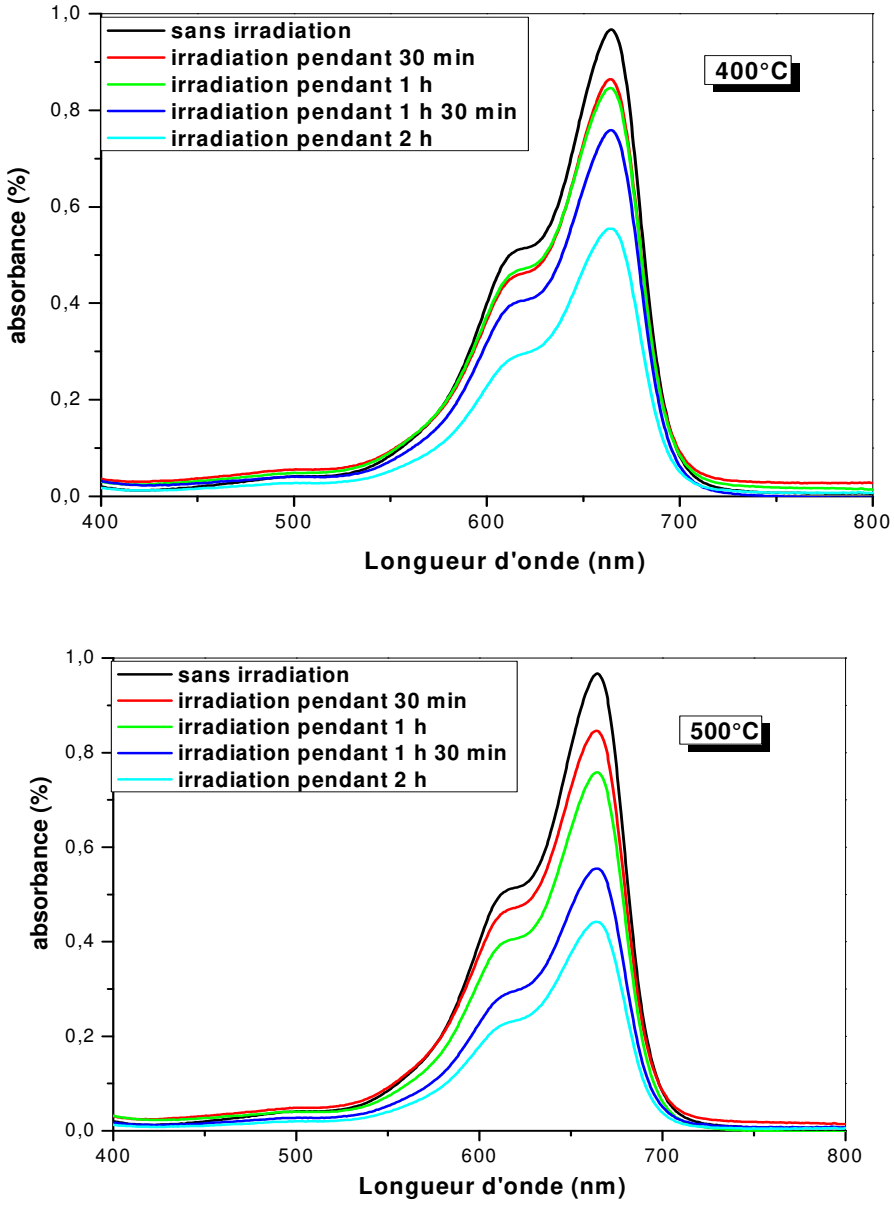


Figure 12. *Courbes d'absorbance des couches minces de TiO_2 dopées 5% Zn et traitées à différentes température 400,500°C.*

3.4.2. Calculer le pourcentage de dégradation du bleu de méthylène

La photo-dégradation totale du bleu de méthylène obtenu à 2 heures d'irradiation sous lumière sur les couches minces de TiO_2 dopé recuit à 400° C, 500 °C. Le pourcentage de dégradation est calculé par la formule suivante :

$$D\% = \frac{(C0 - Ct)}{C0} * 100$$

Où C_0 et C_t représente absorbance de la solution initial du bleu de méthylène (sans

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

traitement) et celle du colorant après traitement respectivement. **(C_0 - C_t)** indique la décroissance de l'absorbance.

Les pourcentages de dégradation par les couches sont regroupés dans le tableau suivant :

		Le pourcentage de dégradation (D%)	
	Temps de réaction	***400°C***	***500°C***
Couche mince de TiO2 dopées 5% Zn	***30min***	***10.37%***	***11.96%***
	1h	***12.86%***	***21.54%***
	1h30min	***21.75%***	***42.35%***
	2h	***42.84%***	***54.94%***

Tableau.2.*Variation de la dégradation du bleu de méthylène et les temps de réaction des couches minces de TiO_2 dopé selon les différentes températures de recuit.*

Ces résultats indiquent que le taux dégradation du bleu de méthylène déterminés à partir des couches de TiO_2 dopées traitées à différentes températures augment en fonction l'augmentation de temps de réaction. En conséquence, la photoactivité des couches augmente il atteint 54,94%. Cette étude indique que le dopage de couches minces de TiO_2 Zn et la température de recuit favorisent l'activité photocatalytique donc il peut utiliser dans comme photocatalyseur.

4. Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons réalisé des couches minces de TiO_2 dopées Zn, obtenues par la voie sol-gel traités aux différentes températures. Les couches minces de TiO2 dopées à 5% Hg sont caractérisées par différentes techniques d'investigations tels que: la diffraction des rayons X (DRX), Raman, AFM, UV Visible, test photo-catalyseur.

Les résultats montrent :

- L'évolution de DRX des couches minces dopées indique que les films cristallisent en structure anatase et ZnTiO3. En fonction, l'augmentation de la température de recuit nous constatons l'augmentation des intensités des pics, ce qui implique une augmentation de la cristallinité du matériau et de la taille des grains.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

- Les résultats de spectroscopie Raman confirment les résultats obtenus par la diffraction des rayons X.
- Les micrographies AFM des films dopées montrent que les structures observées variées en fonction de la température de recuit ; Les couches sont composées de nombreuses nanostructures de forme sphérique et triangulaire ils sont aléatoirement orientés.
- La photocatalyse des couches minces de TiO2 dopées à 5% Zn recuit pour différentes température montre que la photoactivité augmente en fonction l'augmentation de la température et le temps de reaction. Cette étude indique que le dopage de couches minces de TiO2 par Zn et la température de recuit favorisent l'activité photocatalytique donc il peut utiliser comme photocatalyseur.

5. Reference

[1] S. Sato, Chemical Physics Letters, 123(1-2): p. 126-128. (1986).

[2] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, et al. 293(5528) 269 – 271. Science (2001).

[3] N. Serpone, J. Phys. Chem. B, 24287,110 (2006).

[4] K. Rajeshwar, Journal of Applied Electrochemistry, 25, 1067 (1995).

[5] H. Bach, D. Krause, Thin Films on Glass Springer Heidelberg (1997).

[6] C.J. Brinker, G.W. Scherer, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, New York,Academic Press (1990).

[7] D.P. Partlow and T.W. O'Keeffe, Applied. Optics. 29. 1526(1990).

[8]. B. D. Cullity, Elements of X-ray Diffraction, Addison-Wesley Pub, Notre Dame, (1978).

[9] U. Balachandran, N.G. Eror, Journal of Solid State Chemistry 42 (3) 276–282(1982).

[10] L.Yang, Y.Zhang, W.Ruan, B.Zhao, W.Xu, J.R.Lombardi, Journal of Raman Spectroscopy 41(7) 721–726(2010).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Theoretical and experimental study of a new bioactive molecule

Tlidjane Hamida
PhD), Department of Process Engineering, University Farhat ABBAS/Laboratory of Electrochemical of Molecular Materials and Complex LEMMC, Setif, Algeria, e-mail: hamidatlid1@gmail.com

Chafai Nadjib
(Doctor), Department of Process Engineering, University Farhat ABBAS/Laboratory of Electrochemical of Molecular Materials and Complex LEMMC, Setif, Algeria, e-mail: nadjib82@gmail.com

Abstract:
A new molecule has been synthesized and its molecular structure was determined using spectroscopic methods. The Density Functional Theory (DFT) was used to determine the optimized geometry and frontiers molecular orbitals to understand the electronic properties, stability and reactivity of the synthesized molecule. Moreover some quantum chemical parameters have been calculated such as the electronegativity, global hardness and global softness. Also the antioxidant activity of the title molecule was evaluated using Phenantroline test.

Key words: Synthesis, DFT, antioxidant activity.

Introduction:

The aminophosphonates are an important class of compounds characterized by the bond carbon-phosphor which attract a lot of attention in the last few years dues to the wide applications of this compounds in the different fields such as medicine, chemistry and the industry.

The structural similarity of aminophosphonates with α-amino acids made them attractive Fields, 1999)

A lot of aminophosphonates derivatives may act as anti-oxidant (Kleszczynska et al., 2000), anti-bacterial (Atherton et al., 1986), anti-viral (Liu et al., 2010), antibiotics and pharmacological agents (Allen et al., 1978).

In the present paper a new α-aminophosphonic acid (2A3T) have been synthesized and characterized by spectroscopic methods.

The antioxidant activity of the title molecule was measured by Phenantroline assay. Moreover Molecular, electronic properties, stability and reactivity of the synthesized products were studied by the density functional theory (DFT).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Problematic:

The reactive oxygen species (ROS) such as ($O2^{\cdot-}$,$OH^{\cdot}$ and $NO^{\cdot}$) are highly unstable with unpaired electrons (Rahman, 2007) which cause oxidative stress, furthermore oxidative stress may cause oxidative of amino-acids, peptide cleavage, production of base free-sites and led to the aging process of cells, which led us to search for a new antioxidant to reduce the free radicals.

Materials and methods:

All quantum chemical calculations of the phosphonic acid (2A3T) were performed with GAUSSIAN 09 software (Frisch et al., 2000). whereas Gauss View was used for results visualizations and analysis, based on the density functional theory (DFT) , employing Beck's three parameter hybrid exchange with Lee-Yang-Parr correlation functional (B3LYP) (Lee et al., 1998) at basis sets 6-31 G (d, p) (Beck, 1993).

The antioxidant activity of the title sample was determined by the Phenantroline test according to Szydlowska-Czerniaka et al (Szydlowska-Czerniaka et al., 2008) using BHT (butylatedhydroxytoluene) and BHA (butylatedhydroxyanisole) as standards to compare the results.

Results and discussions:

1. **Chemical parameters:**

The quantum chemical parameters of the studied molecule are given in (Table 1) such as the energy values of the highest occupied molecular orbital (E_{HOMO}), lowest unoccupied molecular orbital (E_{LUMO}), energy gap (ΔE_{GAP}), Electron Affinity (A), Ionization Energy (I), electronic chemical potential (μ), molecular hardness (η), molecular softness (s), electronegativity (χ), electrophilicity index(ω). The decrease in energy gap makes the flow of electrons easier, so the molecule becomes soft and more reactive (the electron affinity, chemical softness, chemical hardness) describes the reactivity of the molecule.

The HOMO represent the ability to give an electron while LUMO correspond to the ability to accept an electron their energy are very useful for chemists and physicists (Fukui et al., 1952), the low value of the energy gap gives high reactivity of the molecule (Reddy et al., 2008).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Table 1. Quantum chemical parameters of 2A3T.

Chemical parameters	2A3T
E $_{HOMO}$ (a.u)	-0 ,20975
E $_{LUMO}$ (a.u)	-0,01851
Energy gap (Δ)	-0 ,19124
Ionization Potential (I)	0 ,20975
Electron affinity (A)	0,01851
Electronegativity (χ)	0,219005
Chemical Potential (μ)	-0 ,219005
Global Hardness (η)	0,09562
Global Softness *(s)*	10,45806
Electrophilicity (ω)	0,250801

2. Spectroscopy:

The infrared spectra give information about the functional groups present in the structure while the ultraviolet –visible gives idea about the electronic transitions. The infrared and the ultraviolet –visible spectra of 2A3T are given graphically in (Fig 1)

The infrared spectra indicate characteristic bands for aminophosphonates such as 1252 (P=O),749 (P-C), 1069 (P-O-C), 930 (P-O-H), 1015 (C-N) while the UV-Vis spectra shows three bands in the ultra violet region correspond to the $\pi \rightarrow \pi^*$ and $n \rightarrow \pi^*$ transitions related to the presence of heteroatom (O, N and P)

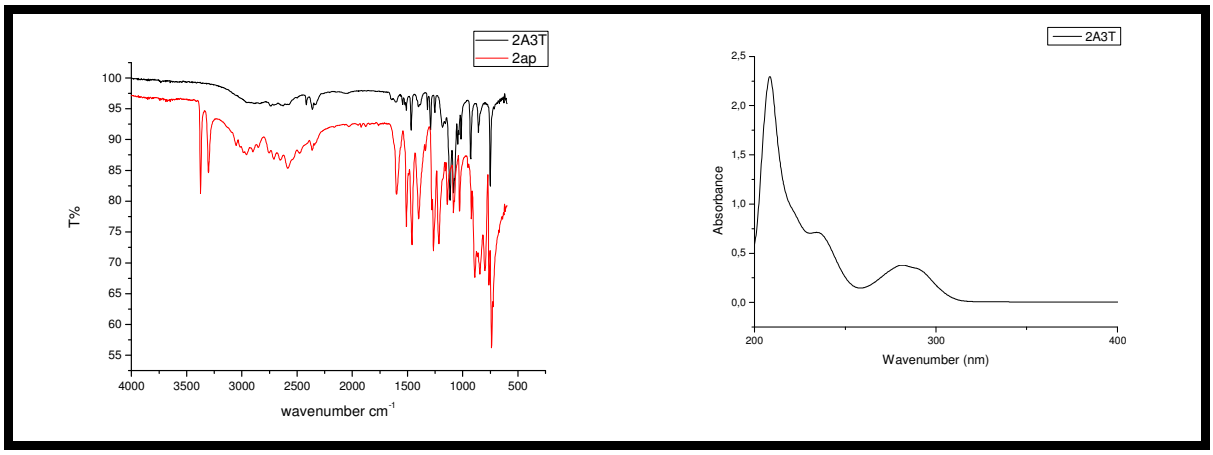


Fig 1. Infrared and Ultraviolet-Visible spectra of the studied molecule (2ap: is the starting amine (2-aminophenol)).

3. Frontier molecular orbitals:

The optimised structure, surface countours and the frontier molecular orbitals of 2A3T are represented in (Fig 2) The HOMO and LUMO orbitals are represented with two colors red

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

and green which represent the positive and negative regions respectively in addition this two orbitals are localized essentially on the aminophenol and thiophene ring.

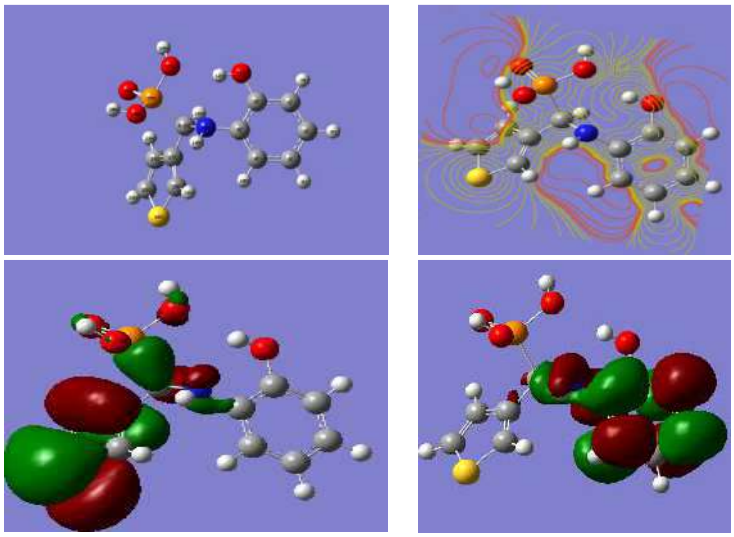


Fig 2. The optimised structure, surface countours and the frontier molecular orbitals of 2A3T.

4. Antioxidant activity:

The variation of absorbance against the concentration of the title molecule and standards is given in (Fig 3)

From the (Fig 3) we can notice that the absorbance increase with the increase of concentrations and the molecules 2A3T shows a better activity than the standards BHT and BHA at very low concentrations (20 µg/ml).

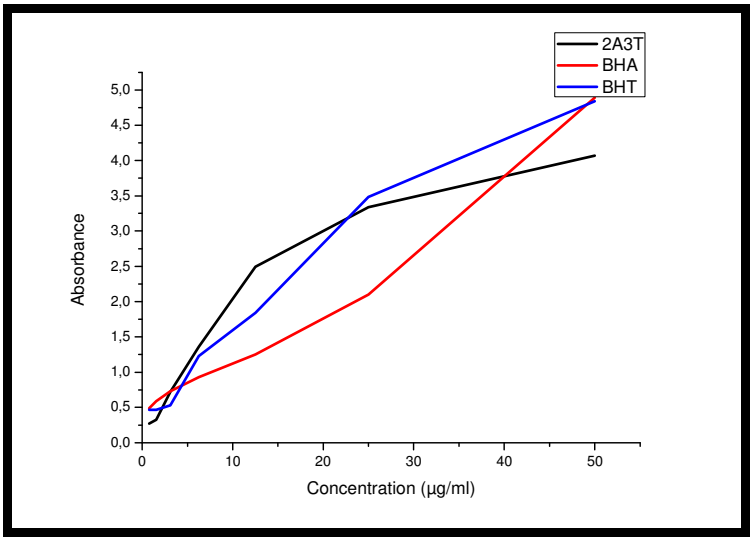


Fig 3. The variation of absorbance against the concentration of 2A3T and standards (BHT and BHA).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Conclusion:

In the present paper, a new α-aminophosphonic acid (2A3T) was synthesized and evaluated for its antioxidant activity .The antioxidant activity determined by the Phenantroline assay indicated that 2A3T could be considered as potential antioxidant at very low concentration comparable to the standards BHT and BHA. The theoretical study (DFT) gives important information about the molecular and electronic properties.

References:

Allen J. G., Atherton F. R., Hall M. J., Hassall C. H., Holmes S. W., Lambert R. W., Nisbet L. J., Ringrose P. S. (1978), Nature **272:** 56-58.

Atherton F. R., Hassall C. H., Lambert R. W. (1986), J. Med. Chem **29:** 29-40.

Beck A. D. (1993), *Density-functional thermochemistry*. III. The role of exact exchange, J. Chem. Phys **98:** 5648-5652.

Frisch A., Nielson A. B., Holder A. J. (2000), *GAUSSVIEW User Manual*, Gaussian Inc. Pittsburgh, PA .

Fukui k., Yonezawa T., Shingu H. (1952), J. Chem. Phys **72:** 2-20.

Kleszczynska H., Sarapuk J., Dziamska A. (2000), *the physicochemical properties of some new aminophosphonates*, Cell. Moll. Biol. Lett **5:** 415-422.

Lee C., Yang W., Parr R. G. (1998), *Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density*, Phys. Rev B **37:** 785-789.

Liu., Yang J. S., Li X., Fun H., Bhadury P., Xu W., Wu J., Wan Z. (2010), *Molecules* **15:** 5112-5123.

Rahman K. (2007), *Studies on free radicals, antioxidants and co-factors*, Clin. Inverv. Aging **2:** 219-236

Reddy P., Kalyani B. R., Rao P.,Manikyamba. (2008), 47A Ind. J. Chem 236-239.

Szydlowska-Czerniaka., Dianoczki A., Recseg C., Karlovits K., Szlyk G. E. (2008), *Determination of antioxidant capacities of vegetable oils by ferric-ion spectrophotometric methods*, Talanta **76:** 899-905.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

MODELISATION DU TRANSFERT THERMIQUE DANS UN CONDUIT CYLINDRIQUE D'UN CAPTEUR SOLAIRE THERMIQUE

Dahmani Morad
MCB, Institue d'aeronautique et etudes spatiales, Universite de Blida 1, Saad Dahleb, Blida, Algerie, dahmani.mourad@univ-blida.dz

Ferahta Fatima Zohra
MCA, University Batna1, Département de physique Energétique, Faculté de science de la matière, fatimazohra.ferahta@gmail.com

Résumé:

Dans ce travail, une étude numérique a été développée pour étudier l'effet de certains paramètres sur le comportement thermique et dynamique du fluide caloporteur se trouvant dans un conduit d'un capteur solaire thermique plan. L'objectif étant d'améliorer la modélisation du capteur solaire plan en cherchant l'impact de l'approximation de Boussinesq sur l'écoulement et l'influence du type de chauffage imposé à la paroi du conduit, pour ce dernier trois modèles ont été développés : un modèle de chauffage uniforme à l'interface solide fluide du conduit, un modèle de chauffage pariétale, en tenant compte de l'épaisseur solide du conduit et un modèle de chauffage non uniforme sur la surface externe du conduit. L'écoulement en 3D est simulé en utilisant le logiciel FLUENT, il a été validé avec des travaux dans la littérature. En comparant les champs dynamiques et thermiques de la convection mixte du fluide caloporteur, il a été clairement trouvé que le modèle le plus correct et le plus adapté pour simuler le transfert thermique dans des conduits d'un capteur solaire thermique est le modèle à conduction pariétale (épaisseur non négligeable), chose qui est généralement négligé en raison du cout de calcul. Cependant, en dépit du chauffage, l'approximation de Boussinesq agit considérablement sur le comportement thermique et dynamique du fluide caloporteur.

Key words: Convection mixte, Ecoulement dans les tubes cylindriques, simulation numérique.

1. Introduction:

Il est bien connu que depuis plus d'un siècle, les scientifiques se penchent sur l'étude des écoulements avec transfert de chaleur par différents modes de convection (naturelle, forcée et mixte). Celles-ci, s'impliquant dans de nombreux phénomènes naturels ou processus industriels. Parmi les différents domaines industriels où l'on trouve leurs applications, on peut citer, par exemple, les processus de dépôt de vapeurs chimiques, le refroidissement des réacteurs nucléaires ainsi que les systèmes électroniques, les capteurs solaires,…etc.

Ainsi, dans un souci d'améliorer nos simulations numériques sur les capteurs solaires thermiques d'une part, et pour une ample compréhension des phénomènes physiques mis-en en jeu d'autre part, ce travail consiste à une simulation numérique du transfert de chaleur en convection mixte dans un conduit, contenant de l'eau (fluide caloporteur), d'un capteur solaire, l'écoulement considéré est en 3D. Trois modèles ont été traités: un modèle avec un

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

flux de chaleur uniforme à l'interface solide fluide du conduit, un modèle conjugué; en tenant compte de l'épaisseur solide du conduit et un modèle de flux non uniforme sur la surface externe du conduit.

2. Problématique:

La convection mixte laminaire dans les conduits cylindriques est retrouvée dans plusieurs applications pratiques telles que les échangeurs de chaleur, les capteurs solaires, , on trouve de nombreuses investigations analytiques, numériques, et expérimentales menées dans ce domaine.

Dans ce travail, nous allons chercher à améliorer la modélisation des capteurs solaires plan et ceci en utilisant une approche numérique qui consiste à clarifier l'impact de l'approximation de Boussinesq sur l'écoulement au sein d'un fluide newtonien, en écoulement laminaire, dans un conduit cylindrique et l'influence du type de chauffage imposé à la paroi du conduit. Pour ce dernier trois modèles ont été développés ; un modèle de chauffage uniforme à l'interface solide fluide du conduit, un modèle de chauffage pariétale, en tenant compte de l'épaisseur solide du conduit et enfin un modèle de chauffage non uniforme sur la surface externe du conduit. L'écoulement en 3D est simulé en utilisant le logiciel fluent.

On trouve de nombreuses investigations analytiques, numériques, et expérimentales menées dans ce domaine. Petukohv et Polyakov ont étudié expérimentalement la convection mixte dans une conduite horizontale soumise à un flux de chaleur uniforme [1],Orfi et al ont étudié numériquement le transfert de chaleur par convection mixte laminaire dans une conduite inclinée soumise à un flux de chaleur uniforme appliqué à l'interface solide-fluide [2], M. Ouezzane et al ont étudié l'écoulement laminaire en convection mixte d'un fluide de type Boussinesq dans une conduite inclinée [3],B. Shiniyan and all ont étudié la convection mixte laminaire dans un anneau droit excentrique numériquement. Pour modéliser la convection naturelle, l'approximation de boussinesq est utilisée pour le terme de force corporelle dans les équations des mouvements [4], D.Testi a étudié Le développement du flux de FC-72 dans un tuyau cylindrique horizontal uniformément chauffé a été étudié sous le régime de la convection mixte transitoire. [5], Myeong Seon Chaei et Bum-Jinchung ont fait des expériences de convection mixte dans des conduites horizontales [6], M.T. Al-asadi and al ont fait des investigations numériques sur la convection mixte pour étudier le transfer de chaleur et les caractéristiques de l'écoulement d'un fluide dans un tuyau circulaire inclinée en utilisant la méthode des volumes finies [7].

3. Description du modèle physique

Le système étudié est un tube cylindrique de longueur L= 1m, de diamètre intérieure et extérieur Di=10mm et Do = 12mm respectivement. Le tube est en cuivre de conductivité thermique k=401w/m.k. Le fluide utilisé est l'eau.

La géométrie du problème est illustrée dans la figure 1.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

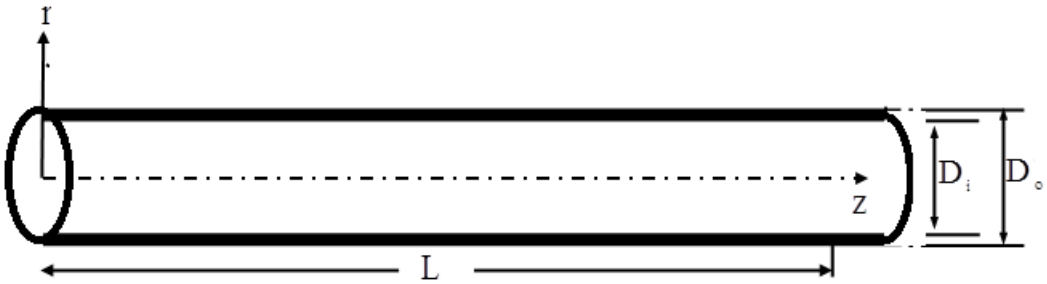


Fig1 : GEOMETRIE DU PROBLEME ETUDIE

Les différents modèles étudiés sont :

(1) : Un cylindre d'épaisseur négligeable ; pour assurer un chauffage à l'interface fluide-solide

(2) : Un cylindre avec épaisseur (e=2mm) : problème conjugué

(3) : Un cylindre isolé par le bas et sans une épaisseur en haut pour assurer un chauffage non uniforme

Le fluide qui s'écoule à l'intérieur du cylindre se présente à l'entrée du cylindre avec une vitesse V_0 et une température T_0, toutes deux considérées comme constantes.

4. Conditions aux limites

Le système d'équations précédent doit être résolu en imposant certaines conditions aux limites. Ces conditions correspondent aux caractéristiques du problème de convection mixte dans une conduite horizontale. Dans le tableau 1 ,nous regroupant les différents conditions aux limites hydrodynamiques et thermique appliquées sur chaque zone.

Zone	conditions aux limites	Valeurs
Entrée	Velocity inlet (m/s)	0.1
Sortie	Outflow	/
Paroi (Wall)	Densité de flux surfacique (W/m^2)	800

Tableau 1 : CONDITIONS AUX LIMITES HYDRODYNAMIQUES ET THERMIQUES

De même nous avons regroupé les propriétés physiques du fluide et du solide dans le tableau 2. Les propriétés du fluide et solide ont été prise à la température T= 293K :

Elément	Cp	k	μ	ρ
Fluide (eau)	4181	0.606	$0.959\ e^{-3}$	998
Solide (cuivre)	380	401		8960

Tableau 2 : PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DU FLUIDE ET SOLIDE UTILISÉ

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

5. Formulation mathématique

les équations de conservation modélisantes traduisant les principes physiques qui régissent ce problème sont:

Equation de continuité :

$$\frac{1}{r}\frac{\partial(rv_r)}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta}+\frac{\partial v_z}{\partial z}$$

Equation de quantité mouvement :

Selon r (Radial):

$$\frac{\partial v_r}{\partial t}+v_r\frac{\partial v_r}{\partial r}+\frac{v_r}{r}\frac{\partial v_r}{\partial \theta}\frac{v_r^2}{r}+v_z\frac{\partial v_r}{\partial z}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p_1}{\partial r}+\nu\left[\frac{1}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rv_r)\right)+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 v_r}{\partial \theta^2}-\frac{2}{r^2}\frac{\partial v_r}{\partial \theta}+\frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2}\right]+g_r$$

Selon ɵ (Azimutal):

$$\frac{\partial v_\theta}{\partial t}+v_r\frac{\partial v_\theta}{\partial r}+\frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta}+\frac{v_r v_\theta}{r}+v_z\frac{\partial v_\theta}{\partial z}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p_2}{\partial \theta}+\nu\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rv_\theta)\right)+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 v_\theta}{\partial \theta^2}+\frac{2}{r^2}\frac{\partial v_r}{\partial \theta}+\frac{\partial^2 v_\theta}{\partial z^2}\right]+g_\theta$$

Selon z (Axial) :

$$\frac{\partial v_z}{\partial z}+v_\theta\frac{\partial v_z}{\partial r}+\frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_z}{\partial \theta}+v_z\frac{\partial v_z}{\partial z}=-\frac{1}{\rho}\frac{\partial p_3}{\partial z}+\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial v_\theta}{\partial r}\right)\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 v_z}{\partial \theta^2}+\frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2}\right]+g_z$$

Equation de l'énergie **:**

$$v_r\frac{\partial T}{\partial t}+\frac{v_\theta}{r}\frac{\partial T}{\partial \theta}+v_z\frac{\partial T}{\partial z}=\frac{\partial^2 T}{\partial r^2}+\frac{1}{r}\frac{\partial T}{\partial r}+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2}$$

5.1 Mise en équation du problème:

Les équations de base de conservation en coordonnées cylindriques après simplifications s'écrivent comme suit :

Equation de continuité

$$\frac{1}{r}\frac{\partial(r.v_r)}{\partial r}+\frac{1}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta}+\frac{\partial v_z}{\partial z}=0$$

Équations de quantité du mouvement :

Equation de quantité de mouvement radial

$$v_r\frac{\partial v_r}{\partial r}+\frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_r}{\partial \theta}-\frac{v^2}{r}+v_z\frac{\partial v_r}{\partial z}=-\frac{1}{\rho}+\nu\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rv_r)\right)+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 v_r}{\partial \theta^2}-\frac{v_r}{r^2}-\frac{2}{r^2}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta}+\frac{\partial^2 v_r}{\partial z^2}\right]-\rho g\cos\theta$$

Equation de quantité de mouvement azimutale

$$v_r\frac{\partial v_\theta}{\partial r}+\frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta}+\frac{v_r v_\theta}{r}+v_z\frac{\partial v_\theta}{\partial z}=-\frac{1}{\rho_0}\frac{\partial p_1}{\partial \theta}+\nu\left[\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rv_\theta)\right)+\frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 v_\theta}{\partial \theta^2}-\frac{v_z}{r^2}+\frac{2}{r^2}\frac{\partial v_r}{\partial \theta}+\frac{\partial^2 v_\theta}{\partial z^2}\right]-\rho g\sin\theta$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Equation de quantité de mouvement axiale

$$v_r \frac{\partial v_z}{\partial r} + \frac{v_\theta}{r}\frac{\partial v_z}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho_0}\frac{\partial p_3}{\partial z} + \nu\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial v_z}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2 v_z}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2}\right]$$

Équations d'énergie

$$\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rv_r T) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}(v_\theta T) + \frac{\partial}{\partial z}(v_z T) = \frac{k}{\rho c_p}\left[\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left(r\frac{\partial T}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\frac{\partial T}{\partial \theta}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)\right]$$

6. Résolution numérique

Les calculs rapportés ci-après ont été effectués avec le code commercial Fluent basé sur la méthode des volumes fini, la double précision a été choisi. Les équations régissant le problème sont résolus par la méthode des volumes finis dans le régime permanent. L'algorithme SIMPLE (SemiImplicit Method for Pressure Linked Equations), a été adopté pour le couplage pression et vitesse. Le schéma second ordre est choisie pour toutes les équations. Les critères de convergence de 10^{-6} pour les résidus de l'équation de continuité, les composants de vitesse et l'énergie sont assumé. Toutes les simulations sont démarrées avec un facteur de sous-relaxation de pression, quantité de mouvement, énergie de 0,3, 0,7 et 1 respectivement.

6.1 Effet de maillage

Pour évaluer la précision du maillage, nous avons testé la dépendance de la solution en utilisant plusieurs maillages pour un nombre de Grashof égale à 3.67 10^5, α=0 et une longueur de tube est égale 1m. Les figures **2,3** montrent, respectivement les profils de température T, de vitesse au centre de la conduite.

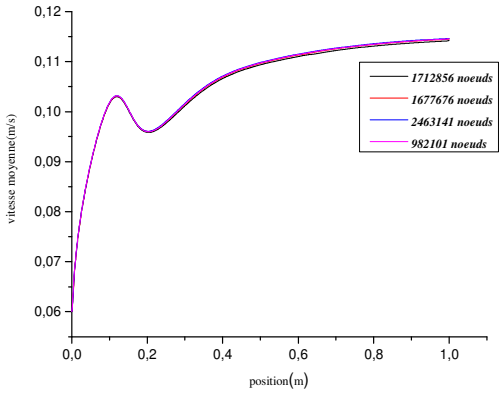


Fig2 : ÉVOLUTION AXIALE DE LA VITESSE MOYENNE AU CENTRE DE LA CONDUITE

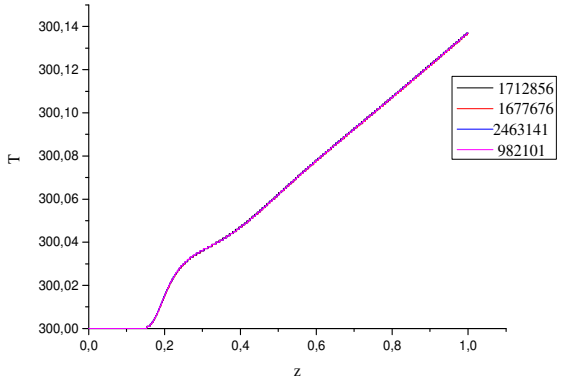


Fig3:: ÉVALUATION AXIAL DE LA TEMPÉRATURE AU CENTRE DE LA CONDUI

Ceci est confirmé d'une manière quantitative par le tableau **3**

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Nœuds	1712856	1677676	2463141	982101
Nu	13.595094	13.594165	13.594914	13.592597
Erreur %	-	0.00683	0.00132	0.01836

Tableau 3. : EFFET DU MAILLAGE SUR LE NOMBRE DE NUSSELT

Nous avons constaté, qu'entre les maillages (1712856 nœuds, 2463141 nœuds), une erreur égale 0.00132 %. Finalement, notre choix a été définitivement oriente vers le maillage (1712856 nœuds).

7. Résultats et discussion

Les résultats concerne, l'écoulement de l'eau dans un cylindre horizontal en cuivre, de diamètre 10 / 12 mm et de longueur 1000 mm. Dans le cas d'un chauffage à l'interface solide-fluide, l'épaisseur du conduit n'est pas prise en compte. Le fluide (l'eau) qui s'écoule à l'intérieur du cylindrique se présente à l'entrée du cylindre avec une vitesse V_0 et une température T_0 toutes deux constantes

7.1 Caractérisation de l'écoulement en convection forcée pure

On commence nos résultats par la caractérisation de l'écoulement en convection forcée (sans chauffage), pour un régime laminaire et permanent. La figure présente les profils de la vitesse pour plusieurs positions axiales de z, nous remarquons, qu'à z= 0.05 l'écoulement n'est pas encore établit.

D'après la théorie, les écoulements de poiseuille se développe après une longueur caractéristique L_e=0.06.D.Re, ou L_e est la longueur d'établissement de l'écoulement, à cette longueur ; l'écoulement est établi et le profile de vitesse reste identique jusqu'à la sortie.

Pour notre cas la longueur d'établissement de l'écoulement est à z=0.36m et elle coïncide avec celle donnée par la théorie.

De même le contour du champ de vitesse pour des coupes transversale pour différentes positions z de la figure 5 met en évidence l'écoulement de Poiseuille, ou le champ de vitesse axial est symétrique et maximal au centre du cylindre.

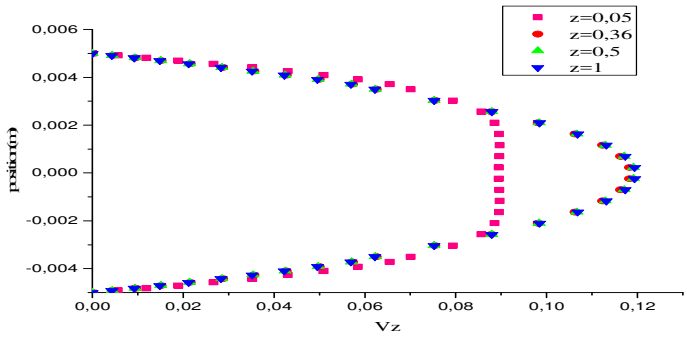


Fig4 : PROFILS DE LA VITESSE AXIAL DE LA CONDUITE À Z=0.05, Z= 0.36ET Z=0.5 Z=1

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

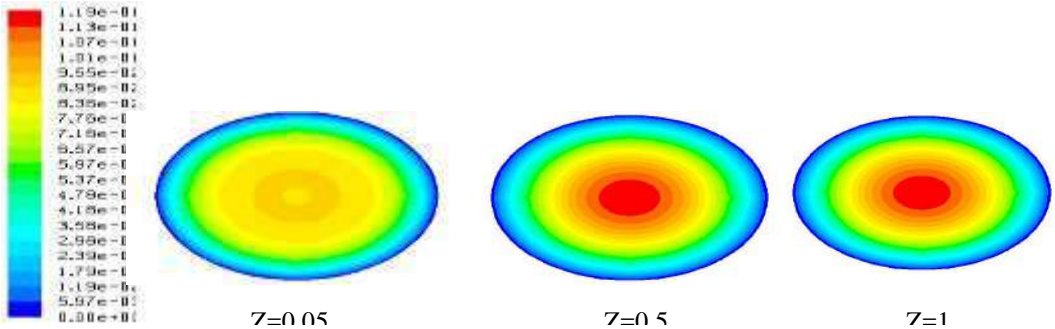


Fig 5 : CONTOUR DE VITESSE DE L'ÉCOULEMENT À DIFFÉRENTES POSITIONS

7.2 Caractérisation de l'écoulement en convection mixte

Afin de comprendre le mécanisme de l'écoulement et le transfert thermique dans un conduit cylindrique, nous allons d'abord faire une description détaillée de l'écoulement dans le cas d'un chauffage à l'interface solide-fluide (modèle 1), les mêmes phénomènes sont vus dans les autres modèles, après on va procéder à une comparaison entre les modèles simulés.

7.2.1 Chauffage à l'interface solide-fluide (Modèle 1)

Cette partie concerne l'étude de l'écoulement à l'intérieur d'une conduite horizontale soumise à un flux de chaleur uniforme de 800 w/m^2 sur toute sa circonférence (chauffage à l'interface solide-fluide). Pour un nombre de Reynolds Re = 606.5.

Dans un premier temps nous avons traité le problème sans tenir compte de l'approximation de Boussinesq, pour voir l'impact de cette dernière sur l'écoulement, après nous avons introduit l'approximation de Boussinesq.

7.2.2 Chauffage au niveau de l'interface sans application de l'approximation de Boussinesq

Pour décrire l'écoulement, nous présentons dans la figure 6 l'évolution du champ de vitesse axiale sur des coupes transversales aux positions z = 0.13, z= 0.5, z = 0.8 et z = 1m.

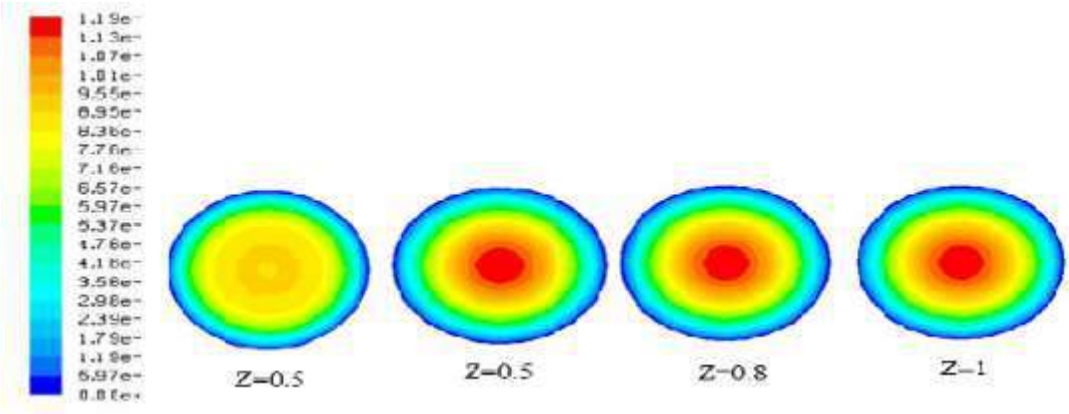


Fig 6 : CONTOUR DE VITESSE À DIFFÉRENTES POSITIONS AXIALE

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Nous constatons que le champ hydrodynamique n'est pas affecté par le chauffage, le champ de vitesse axial préserve toujours sa symétrie par rapport au diamètre horizontale (r=0) et ceci tout au long de l'écoulement, comme c'est illustré aussi dans la figure 7, ou on a présenté le profil de la vitesse axial pour trois positions de z à l'entrée : z = 0,05, au milieu : z=0,5 et à la sortie z= 1m. On observe la caractéristique de l'écoulement de poiseuille.

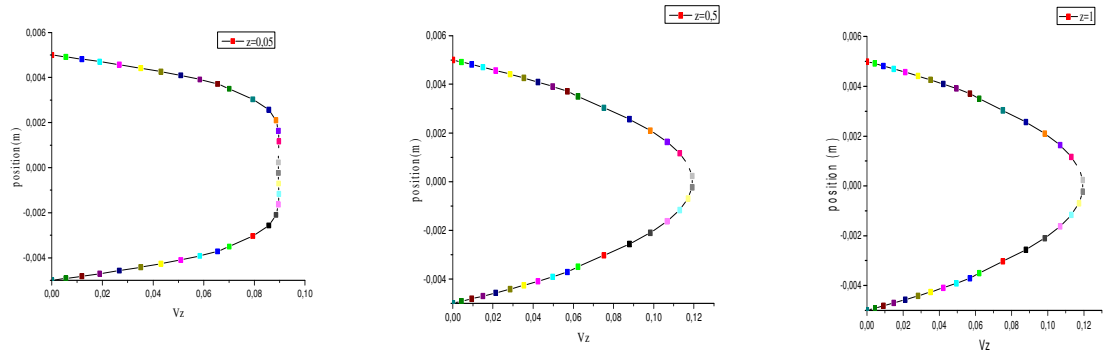


Fig 6 : PROFILS DE LA VITESSE AXIAL DE LA CONDUITE À Z=0.05, Z= 0.5ET Z=1

Des gradients de température sont constatés plus près de la paroi; le chauffage du fluide dans ce cas se fait, de l'interface à l'intérieur, de façon diffuse, de plus en plus le long de la conduite. La structure des isothermes demeurent circulaire jusqu'à la sortie de la conduite, comme c'est montré dans la figure 7, ou on présente des coupes de champ de température pour différentes positions de z.

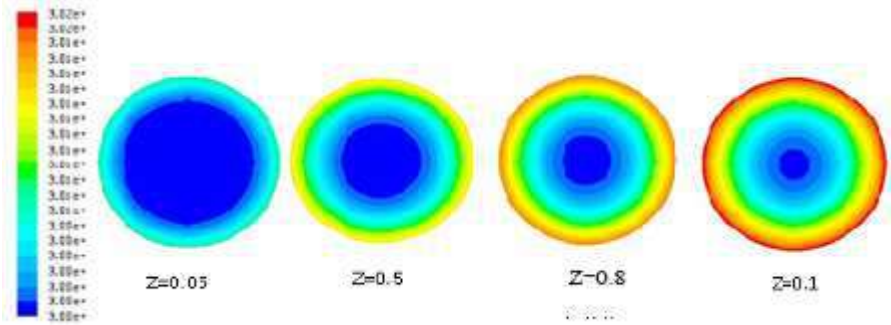


Fig 7 : Contour de température pour différentes positions de z.

7.2.3 Chauffage à l'interface en prenant en compte l'approximation de Boussinesq

Dans ce cas on est en présence simultanée de la convection forcée et naturelle, c'est à dire la convection mixte.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Dans la figure 8 nous avons présenté l'évolution du champ de la vitesse axiale pour plusieurs positions axiales, à z = 0,13, z= 0.5, z = 0.8 et z = 1m

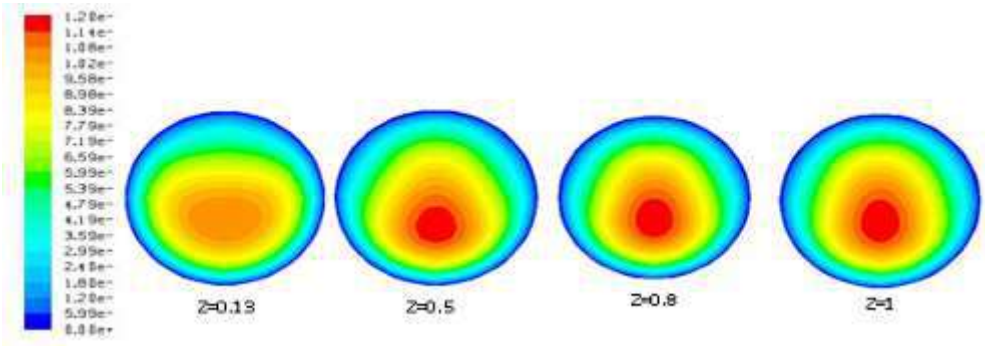


Fig 8 : CONTOUR DE VITESSE AXIAL A DIFFÈRENT

En l'absence de l'approximation de boussinesq, on a la caractéristique de l'écoulement de poiseuille. Quand on tient compte de l'effet de la convection, on note une déformation progressive du profil de la vitesse, sa valeur maximale se situe un peu plus bas de l'axe du conduit. Ceci est dû à l'influence de l'intensité de l'écoulement secondaire qui apparait (Le calcul 3D nous a permet donc de voir la présence de cette écoulement secondaire).

Ce mouvement ascendant près de la paroi et descendant dans la partie centrale du conduit crée des rouleaux contrarotatif, au fur et à mesure que l'on se déplace axialement, le courant secondaire commence à perturber le champ de température et une zone stratifiée se développe dans le haut de la section. Ceci contribue à l'écrasement des rouleaux convectif vers le bas de la section (Figure 9).

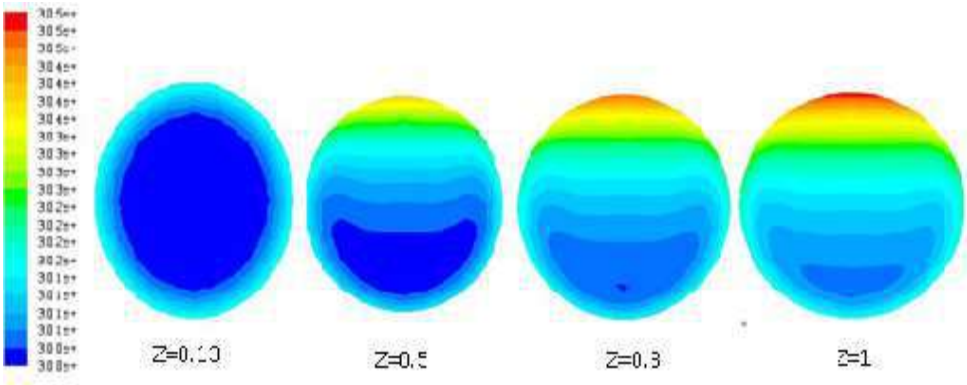


Fig 9 : DÉVELOPPEMENT DU CHAMP THERMIQUE.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

7.3 Comparaison entre les différents types de chauffage

Toujours pour un chauffage de 800w/m² et un nombre de Reynolds Re = 606,5. Dans cette partie on va présenter les résultats pour les trois types de chauffage. Dans la figure 10, nous effectuons une comparaison en présentons les isothermes pour chaque modèle étudié à différentes position axiale.

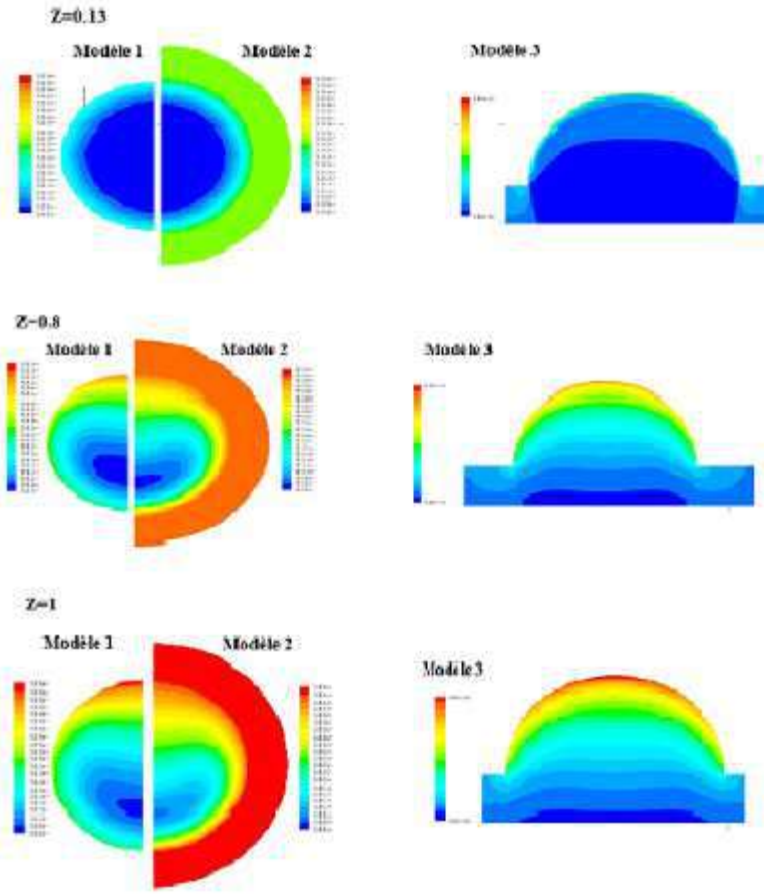


Fig 10 : COMPARAISON DES ISOTHERMES DES TROIS MODÈLES

En analysanr les isothermes, nous constatons que près de l'entrée du conduit (z =0.13), l'évolution du champ thermique est essentiellement la même pour le modèle 1 et 2, les isothermes sont presque circulaire. Les flux de chaleur fournis au fluide sont pratiquement repartis de façons identiques. Au fur à mesure que le fluide avance dans la conduite il s'échauffe et devient plus léger et monte vers la partie supérieure de la conduite, ainsi les isothermes subissent une distorsion et la température minimale se déplace vers le bas. Cette distorsion est accompagnée d'une variation circonférentielle de la température de l'interface

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

sa valeur maximale se produit toujours dans le haut de la conduite alors que sa température minimale se situe au bas de celle-ci.

Pour le modèle 2, nous constatons que le gradient radial de température au niveau de la paroi est négligeable, ceci s'explique du fait que la paroi solide est une très bonne conductrice de la chaleur, contrairement à celle du fluide (conductivité faible), le flux de chaleur se trouve donc freiné, et il va y avoir une accumulation de la chaleur qui va uniformiser la température est donc le fluide devient plus chaud.

Pour le modèle 3, le flux de chaleur est imposé seulement sur la moitié supérieure de la conduite, les isothermes ne sont pas circulaire même près de l'entrée du tube, donc il y a déjà cette grande différence des températures du fluide situé dans les partie supérieure et inférieure de la conduite.

En résumé le modèle 2, ou on tient compte de la conduction pariétale, donne un meilleure chauffage du fluide, nous pouvons le constater aussi dans la figure 11 ou on fait une comparaison de la température moyenne entre les deux modèles 1 et 2.

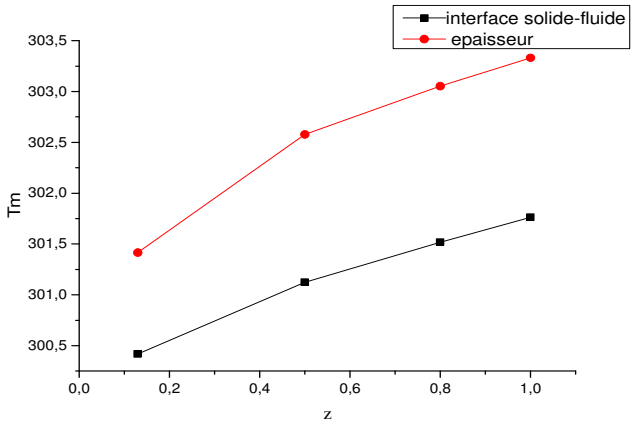


Fig 11: TEMPÉRATURE MOYENNE LE LONG DU CONDUIT POUR LE MODÈLE 1 ET MODÈLE 2.

.Conclusion:

L'étude de l'écoulement dans les conduits cylindriques presente des difficultés dans la modélisation. Ainsi, dans un souci d'amélioration de notre système d'étude et pour une ample compréhension des phénomènes physiques mis en jeu, nous avons considéré plusieurs modèles. Pour un chauffage sans l'application de l'approximation de Boussinesq, le mouvement du fluide est purement axial, pour des coupes transversales données, les

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

isothermes sont des cercles concentriques, les températures sont maximales au niveau de la paroi et minimales sur l'axe du conduit.

En présence de la convection naturelle (l'application de l'approximation de Boussinesq), l'écoulement de convection forcée généré par la vitesse d'entrée va s'opposer à l'écoulement ascendant de convection naturelle. L'écoulement secondaire induit par la poussée thermique affecte la distribution transversale de la température du fluide.

La comparaison des champs thermiques pour les différents types de chauffage nous à permet de montrer que le modèle le plus correct et le plus adapté pour simuler le transfert thermique par convection mixte, des conduits d'un capteur solaire thermique, est le modèle à conduction pariétale, chose qui est des fois négligé (Epaisseur négligé).

Références:

[1] Petukhov B.S. and Polyakov (1967), A.F.,Effect of free convection on heat transfer during forced flow in a horizontal pipe, High Temperature, vol. 5, pp. 348–351.

[2] J. Orfi, N. Galanis, C. T. (1997),Nguyen, Développement simultané hydrodynamique et thermique d'un écoulement laminaire dans un tube incliné en régime de convection mixte. Rev. Gén. Therm., 36 ,83-92

[3] H.A. Mohammed, Y.K. Salman(2007), Combined convection heat transfer for thermally developing aiding flow in an inclined circular cylinder ewithconstant heat flux, Appl. Therm. Eng. 27 (8-9) , 1236–1247

[4] B. Shiniyan, R. Hosseini, and H. Naderan(2013),, "The effect of geometric parameters on mixed convection in an inclined eccentric annulus", International journal of thermal science, vol. 68, pp. 136-147

[5] Testi, D. A(2013), novel correlation for azimuthal and longitudinal distributions of heat transfer coefficients in developing horizontal pipe flow under transitional mixed convection. International Journal of Heat and Mass Transfer, 60(Supplement C), 221-229.

[6] M.S. Chae, B.J. Chung(2014), Laminar mixed-convection experiments in horizontal pipes 18 and derivation of a semi-empirical buoyancy coefficient, Int. J. Therm. Sci. 84 (2014) 335–346. doi:10.1016/j.ijthermalsci..06.007.

[7] Al-asadi MT, Mohammed HA, Sh Kherbeet A, Al-aswadi AA(2017). Numerical study of assisting and opposing mixed convective nanofluid flows in an inclined circular pipe. Int Commun Heat Mass Transfer ;85:81–91

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Etude du transfert de masse externe et de la cinétique d'adsorption du phénol sur charbon actif dans un réacteur batch

HAMAIDI-MAOUCHE Nassima
Département Génie des procédés, Faculté de Technologie,
Université A.MIRA Bejaia, Algérie.
Email : *nassima.maouche@univ-bejaia.dz*

BOUROUINA-BACHA Saliha
Département Génie des procédés, Faculté de Technologie,
Université A.MIRA Bejaia, Algérie
Email : *saliha.bacha@univ-bejaia.dz*

KECHROUD Nassima
Département Génie des procédés, Faculté de Technologie,
Université A.MIRA Bejaia, Algérie
Email : *nassima.kechroud@univ-bejaia.dz*

Résumé

L'adsorption sur charbon actif est un procédé couramment utilisée dans l'industrie pour traiter les eaux contenant les composés phénoliques.

Dans ce présent travail nous avons etudié la cinétique d'adsorption et le transfert de masse externe durant l'adsorption du phénol sur charbon actif dans un réacteur batch. Pour un PH fixé à 3, une granulometrie de 0.605mm, une concentration initiale en phenol de 50mg/L, une agitation de 400trs/min et une suspension de 1.5g/L, le modèle cinetique de diffusion semble le plus représentatif avec R^2 égal à 0.999 et ARE (average relative error) égale à 0.061%, suivi de celui du deuxième ordre avec R^2 égal à 0.96 et ARE à 0.453%. La diffusivité apparente dans les particules D_{app} étant supérieure à 10^{-11} cm^2/s ce qui nous montre que les deux résistances au transfert de matière interne et externe ont une égale importance dans la détermination du processus global. Le coefficient de transfert de masse externe étant de l'ordre de 0.445 $cm.min^{-1}$ à 25 °C et cela pour des suspensions de charbon actif allant de 0.5 à 1.5 $g.L^{-1}$. Il varie entre 0.412 et 0.530 cm min^{-1} pour des températures allant de 20 à 40 °C Le calcul des paramètres thermodynamiques nous donne une enthalpie négative inferieure à 40 $kJ.mol^{-1}$ ($\Delta H = -24.843 kJ.m\,ol^{-1}$) ce qui confirme une physisorption, l'énergie libre ΔG étant négative, le processus est donc spontané. L'entropie ΔS est négative l'adsorption sur ce matériau est donc favorable.

Mots clés : phénol ; adsorption ; charbon actif ; cinétique ; transfert de masse.

I.Introduction et problématique

De nombreux composants organiques se retrouvent dans les cours d'eau sans être dégradés, résistent à l'auto-épuration et se retrouvent à l'état de traces dans les rivières. C'est le cas du phénol contenu dans les eaux résiduaires provenant de divers rejets comme ceux de fabrication des matières pharmaceutiques, des colorants et pesticides, de certaines branches de l'industrie des matières plastiques, des industries de textiles, etc.

L'adsorption sur charbon actif est un procédé couramment utilisé dans l'industrie pour traiter les eaux résiduaires contenants des composés phénoliques. Le charbon actif est un

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

adsorbant particulièrement recommandé pour les solutions diluées. Dans cette étude, nous nous proposons d'étudier la cinétique et la nature d'adsorption du phénol sur charbon actif ainsi que le transfert de masse externe.

II.Materiel et méthode

Les solutions de phénol sont préparées dans de l'eau distillée acidulée avec l'acide sulfurique H_2SO_4. Le suivi des concentrations finales est effectué par la mesure de l'absorbance correspondant à une longueur d'onde maximale (λ=270nm) à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible Optizen 3220.

Le pH de la solution, la vitesse d'agitation et le volume réactionnel sont gardés constants durant toutes les expériences réalisées dans ce travail et égaux respectivement à 3, 400trs/min et à un (1) litre ; ces valeurs sont déterminées à partir d'une étude antérieure (N. Hamaidi-Maouche et coll., 2009).

Tableau .1 : Caractéristiques du charbon actif utilisé

Origine	UPO7
Granulométrie (mm)	0.605
Taux d'humidité %	1.5
Masse volumique réelle ($g.cm^{-3}$)	1.355
Masse volumique apparente ($g.cm^{-3}$)	0.430
Volume poreux total ($cm^3.g^{-1}$)	1.587
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	772.669
Porosité %	68.26

.

.

Tableau 2 :Liste des abréviations utilisées

Diamètre des particules	dp
Concentration en phénol	[ph]
Concentration en charbon actif	[ch]
Température	T
Temps	t

1- Colonne en verre.
2 - Double enveloppe
3 - Agitateur.
4 - Vanne de soutirage.
5 - Tuyaux pour la circulation d'eau..
6 - Bain thermostaté.
7 - Solution à traiter.
8- Thermomètre.
9- Orifice pour introduire la solution.

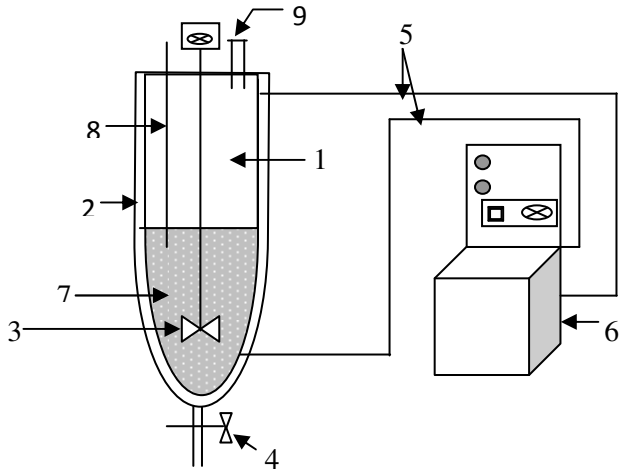


Figure 1 : Dispositif expérimental

III. Théorie

III.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

- **Modèle du pseudo- premier ordre (Lagergren)**

Lagergren (1898) a proposé le modèle cinétique du pseudo-premier ordre (V. Fierro Torné-Fernández & A. Celzard, 2007) :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \qquad (1)$$

Où q_e et q_t sont respectivement les quantités de soluté adsorbées ($mg.g^{-1}$) à l'équilibre et à l'instant t ; K_1 est la constante de vitesse de pseudo-premier ordre (mn^{-1}) dont la valeur est estimée en traçant $\ln(q_e - q_t) = f(t)$.

La valeur de q_t est obtenue par la relation :

$$q_t = (C_0 - C_t)\frac{V}{m} \qquad (2)$$

C_t : la concentration résiduelle de la solution ($mg.L^{-1}$) à l'instant t.
C_0 : la concentration initiale de la solution ($mg.L^{-1}$).
V : le volume de la solution (L).
m : la quantité d'adsorbant en solution (g).

- **Modèle du second ordre**

L'adsorption peut être décrite par un modèle dit de second ordre dont l'équation différentielle est donnée sous la forme (Ho et coll., 2000) (V. Fierro, 2007) :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \qquad (3)$$

K_2 est la constante de vitesse d'adsorption du second ordre ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$), dont la valeur est déterminée en traçant $\frac{t}{q_t} = f(t)$

- **Modèle de diffusion intra particulaire**

Le modèle de diffusion intra particulaire est utilisé quand la diffusion dans les pores est l'étape limite.

Il est basé sur la théorie proposée par Weber et Morris (1963) qui est formulée comme suit (E. Demirbas et coll., 2004) :

$$q_t = K_d\, t^{0.5} + C \qquad (4)$$

C ($mg.g^{-1}$) est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite et K_d la constante de vitesse de diffusion intra particulaire ($mg.g^{-1}.min^{0.5}$). Dans la théorie, on admet quatre régions à savoir le transfert de masse externe suivi de la diffusion intraparticulaire dans les macro-, méso-, et micropores (E. Demirbas et coll., 2004).

La diffusivité apparente dans les particules, D_{app} est estimée (pour les particules sphériques) en utilisant l'équation suivante (V. G. Vaibhav et coll., 2005).

$$D_{app} = \frac{0.03 R_p^2}{t_{0.5}} \qquad (5)$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$t_{0.5}$ est le temps de demi adsorption (s), R_p le rayon des particules d'adsorbant (cm) et D_{app} la diffusivité apparente dans les particules ($cm^2.s^{-1}$).

- **Modèle d'Elovich**

L'équation d'Elovich est donnée par (V. Fierrro, 2007)] :

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta q_t) \qquad (6)$$

Apres intégration (pour t allant de 0 à t et q_t de 0 à q_t) et en appliquant la simplification donnée par Chien et Clayton(1980) ($\alpha\beta t >> t$) on aura :

$$q_t = \frac{1}{\beta}\ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta}\ln t \qquad (7)$$

Où α est la constante de vitesse initiale d'adsorption (mg $g^{-1}min^{-1}$) et le paramètre ß (g $.mg^{-1}$) est lié à l'ampleur de recouvrement de la surface et à l'énergie d'activation.

- **Modèle de Freundlich modifié**

L'équation de Freundlich modifiée s'écrit sous la forme (L.D. Michelsen et coll., 1975) :

$$\ln q_t = \ln(K_{FM}) + (\frac{1}{m})\ln t \qquad (8)$$

K_{FM} est le paramètre de Freundlich modifié.

Le tracé de $\ln q_t = f(\ln t)$ nous permet de déterminer les constantes K_{FM} (mg g^{-1} $min^{-1/m}$) et m.

III.2. Analyse de transfert de masse

Le modèle développé par Furusawa et Smith (1973), permet de trouver les profils de concentration dans les particules de charbon actif en suspension dans un réacteur agité fermé. Ces auteurs ont supposé que :

- L'adsorption (sur les sites internes des particules) est très rapide par rapport aux étapes de transport externe et interne.
- Dans le sein de la phase liquide, le mélange se fait instantanément (ou très rapidement) de sorte que la concentration C_t de l'adsorbât (soluté) et celle de charbon actif (adsorbant) sont supposées uniformes dans tout le réacteur.

Dans ce cas, la variation de la concentration de l'adsorbat C au sein du fluide en fonction du temps peut être reliée au flux de masse fluide-particule par la relation suivante (K.H. Keith, 2004).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$\ln(C/C_0) = -k_f S_A t \qquad (9)$$

C : concentration au sein du fluide au temps t = 0 (mol.cm^{-3}).
C : concentration à la surface des particules au temps t (mol.cm^{-3}).
k_f : coefficient de transfert de matière externe (cm.s^{-1}).
S_A : surface externe de la particule par unité de volume (cm^{-1}).
Ainsi pour les particules sphériques nous avons :

$$S_A = \frac{6m_s}{d_p \rho_p (1-\varepsilon_p)} \qquad (10)$$

d_p : diamètre de la particule (cm), ρ_p sa masse volumique (g .L^{-1}), ε_p sa porosité.

m_s : la masse de l'adsorbant dans la solution par unité de volume (g L^{-1}), et est déterminée selon la relation :

$$m_s = \frac{m}{V} \qquad (11)$$

m : masse de l'adsorbant (g) .
V : le volume de la solution (L).

III.3. Paramètres thermodynamiques d'adsorption

- **L'énergie d'activation**

L'équation d'Arrhenius linéarisée reliant K et T est de la forme :

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \qquad (12)$$

Avec A : facteur pré exponentiel d'Arrhenius
La représentation de (lnK) en fonction de (1/T) donne accès à la valeur de l'énergie d'activation E_a (J.mol^{-1}) .

- **L'enthalpie d'adsorption**

L'enthalpie d'adsorption, ΔH est déterminée par l'équation linéarisée de Van't Hoff (F.Edline, 1992) telle que :

$$\ln K_L = \ln b_0 - \frac{\Delta H}{RT} \qquad (13)$$

Avec :

$$K_L = bq_m \qquad (14)$$

T : température absolue (K) ;
b et q_m les constantes de l'isotherme de Langmuir ;
b_0 : constante ;
R : constante des gaz parfaits (8.314 J.mol^{-1}.K^{-1}).

- **L'énergie libre de Gibbs**

L'énergie libre de Gibbs est déterminée selon l'équation suivante (F. Edline, 1992) :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$-\frac{\Delta G}{RT} = \ln K_L \qquad (15)$$

K_L : constante de Langmuir.
ΔG : énergie libre de Gibbs (J. mol^{-1}).

- **L'entropie**

L'entropie échangée est calculée par la relation ci-dessous :

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \qquad (16)$$

ΔS : l'entropie (J .mol^{-1}.K^{-1}).

IV.Résultats et discussions

IV.1. Résultats cinétiques

Sur la figure 2 sont représentées les quantités adsorbées (q_t) expérimentales et calculées à partir des différents modèles cinétiques en fonction du temps (t).
Pour définir le modèle le mieux adéquat, nous avons calculé ARE (%) (Average relative error) définie comme suit (E. Dermirbas et coll., 2004) :

$$\text{ARE}(\%) = \frac{\sum_{i=1}^{N}\left|((q_{t\exp i} - q_{tcali})/q_{t\exp i})\right|}{N} \times 100 \qquad (17)$$

N est le nombre de points expérimentaux, q_{texpi} et q_{tcali} sont respectivement les quantités adsorbées correspondant à l'essai i données par l'expérience et celles calculées par le modèle.
Sur le tableau 3 sont rassemblées les valeurs du coefficient de corrélation R^2 ainsi que les erreurs ARE (%) pour les différents modèles. Le modèle le plus représentatif est celui de diffusion intraparticulaire vue la valeur d'ARE (0.061%) qui est la plus petite et celle de R^2 (0.999) qui est la plus grande. Ce qui laisse à suggérer que l'adsorption s'effectue dans les pores des particules. En outre, grâce à ce modèle, il est possible d'estimer l'ampleur relative de la résistance interne par rapport à la résistance externe.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

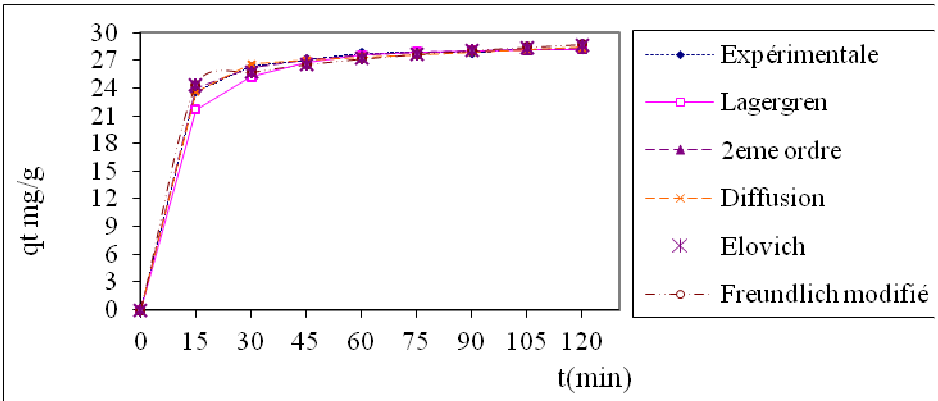


Figure 2:Modèles cinétiques T=25°C, [ph]=50mg/L, [ch]=1.5g/L, dp=0.605mm.

Tableau 3 : Représentation des erreurs pour les modèles cinétiques étudiés.

Modèle	ARE (%)	R^2
1ére ordre (Lagergren)	1.906	0.9180
2 éme ordre	0.453	0.960
Diffusion intraparticulaire	0.061	0.999
Elovich	1.551	0.9044
Freundlich modifié	1.684	0.8918

La diffusivité apparente dans les particules (D_{app} =1.1067×10^{-8}) est supérieure à 10^{-11} $cm^2.s^{-1}$ (pour T=25°C, [ch]=1.5g.L^{-1} et [ph]=50mg.L^{-1}) ; ce qui indique selon Michelson et coll. (1975) que les deux résistances au transfert de matière externe et interne ont une égale importance dans la détermination du processus global (C. K .Hung, 2001).
C. Valderama et coll., (2008) ont trouvé pour le phénol et sur un charbon commercial de type F400 une valeur D_{app} égale à 1.2×$10^{-9}$$cm^2.s^{-1}$

Le même ordre de grandeur (de l'ordre de 10^{-8} $cm^2.s^{1}$) a été retrouvé par D. Kavitha et coll. (2007) et par S.Rengaraj et coll. (2002) sur des charbons actifs commerciaux.

IV.2. Résultats d'anlyse du transfert de masse

Les figures 3 et 4 representent respectivement la variation du transfert de masse externe en fonction de la température et en fonction de la concentration de la suspension de charbon actif.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

La vitesse de transfert de masse externe dépend de l'épaisseur de la couche limite de diffusion mais aussi de certaines propriétés physiques telles que : la densité de la solution, sa viscosité, de la forme , du diamètre des particules, de leur densité, de la température ou de l'agitation (C.K.Hung, 2001). Le coefficient de transfert de matière devrait donc être constant dans le cas où l'ensemble de ces paramètres sera gardé constant (W. Zhang, et coll.2018).
Sur le tableau 4 on observe que les valeurs calculées du coefficient k_f sont toutes dans le même ordre de grandeur et même constantes pour l'ensemble des suspensions de charbon actif utilisées. Le même constat a été fait par (C.K.Hung, 2001) lors de leur modélisation de la diffusion des acides colorés sur charbon actif.

Sur le même tableau, on remarque aussi que la vitesse de transfert de matière dans le film est accélérée si la température augmente, en effet, la viscosité diminue et k_f augmente proportionnellement.

.

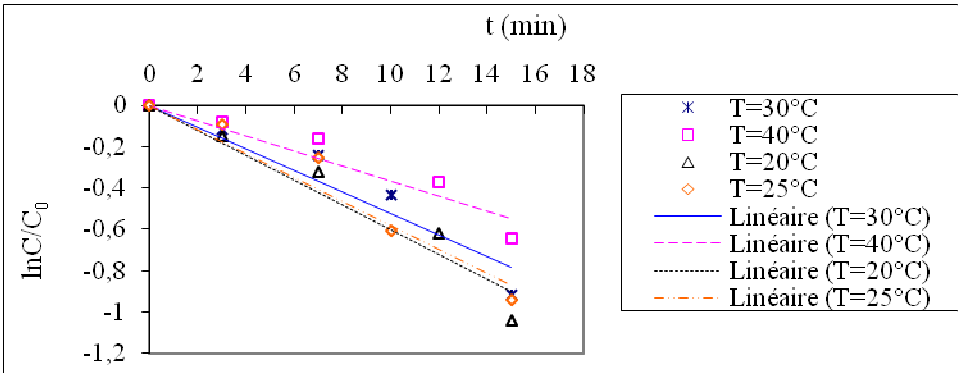


Figure 3: $\ln C/C_0$ en fonction du temps à différentes températures
dp = 0.605mm; [ch]=1.5g/L; [ph]=50mg/L.

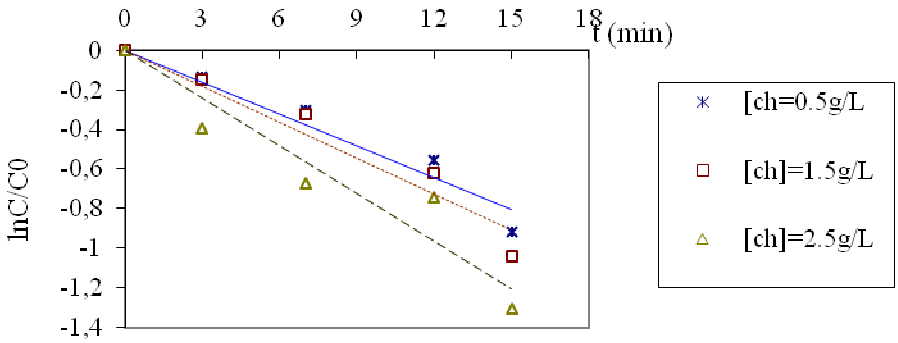


Figure 4: lnC/C0 en fonction du temps pour différentes suspensions, dp=0.605mm; [ph]=50mg/L; T=25°C.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Tableau 3 : Influence de la température et de la concentration de la suspension sur le transfert de masse externe.

		k_f (cm min^{-1})
Influence de la température T (°C)	20	0.412
	25	0.489
	30	0.512
	40	0.530
Influence de la suspension [ch] (g/L	0.50	0.435
	1 .50	0.489
	2 .50	0.411

IV.3. Paramètres thermodynamiques

Sur le tableau 4, la valeur de l'enthalpie ΔH (-24.843 kJ.mol^{-1}) nous indique que le processus d'adsorption est exothermique. L'énergie d'activation E_a est de l'ordre de 12 kJ.mol^{-1}, puisque ces deux énergies sont inferieures à 40kJ.mol^{-1}, on peut alors confirmer qu'il s'agit d'une physisorption (Lallan Singh et coll.2016). Les valeurs négatives de ΔG nous confirment que l'adsorption sur ce charbon actif est faisable et que ce processus est de nature spontanée. L'entropie est négative l'adsorption sur ce charbon est donc favorable.

Tableau 4: Valeurs des paramètres thermodynamiques.

Température (K)	**ΔG (kJ.mol^{-1})**	**ΔS (kJ.mol^{-1} K^{-1})**
293	-11.21	-0.046
303	-4.807	-0.066
313	-5.45	-0.062
ΔH (kJ.mol^{-1})	-24.843	
Ea (kJ.mol^{-1})	12.2082	

V. Conclusion

Dans cette étude on en deduit que :

- Le modèle cinetique le plus représentatif est celui de la diffusion intraparticulaire avec une erreur de 0.061%.
- Le coefficient de tansfert de matiere externe est proportionnel à la température mais plutôt indépendant de la concentration de la suspension.
- La valeur calculée de la diffusivité apprente nous indique que les deux résistances au transfert de matière externe et interne ont une égale importance dans la détermination du processus global.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

- Les paramétres thermodynamiques calculés nous renseignent que le perocessus d'adsorption en question est exothermique et qui'il s'agit aussi d'une physisortion.
- L'adsorption sur le charbon actif utilisé est favorable et s'effectue de façon spontanée.

VI. Références bibliographiques

Demirbas. E, Kobya. M, Senturk. E, Ozkan. T (2004), Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solutions on the activated carbons prepared from agricultural wastes. Water SA, (20), p 533-540,

Edline. F (1992), L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie. Cebedoc SPRL, Liège.

Fierro. V, Torné-Fernández, Celzard. A (2007), Methodical study of the chemical activation of Kraft lignin with KOH and NaOH. Microporous and Mesoporous Materials (101), p 419-431.

Furusawa. T, Smith. J. M (1973), Fluid-Particle and Intraparticle Mass Transport Rates in Slurries. Ind. Eng. Chem. Fundamen, 12 (2), p 197-203.

Hamaidi-Maouche. N, Bourouina-Bacha. S.Oughlis-Hammache. F (2009), Design of experiments for the modelling of the phenol adsorption process. J. Chem. Eng. Data, (54), p 2874–2880.

Hung. C. K (2001), Modelling the diffusion of deys on activated carbon. Thèse de doctorat université de science et de technologie de Hong Kong.

Keitth. K.H, Cheung. W (2004),Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char. Journal of Colloid and Interface Science,271, p 284-295.

Kvitha. D, Namasivayam. C (2007), Experimental and kinetics studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon .Bioressource Technologie , (98), p 14-21.

Lallan Singh Yadav, Bijay Kumar Mishra , Arvind Kumar (2016),Removal of phenol from aqueous solution by mahua seed activated carbon : kinetics isotherm, mass transfer and isoteric heat of adsorption studies. Chem.ind.Chem Eng. 236-273.

Michelsen. L.D, Gideon. P.G, Pace. E.G, Kutsal. L. H (1975),Removal of soluble mercury from wastewater by complexing techniques. USDI , Office of Water Res. and Tech. Bull. N°74.

Rengaraj. S, Moon S.H (2002), Agricultural solid waste for the removal of organics adsorption of phenol from water and wastewater by palm seet coat activated carbon .Waste Management,(22), p 543-548.

Valderrama. C, Gamisans. X (2008), Sorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbon removal. Journal of Hazardous Materials, (157), p 386-396.

Vaibhav. V. G, Kaustubha, M. Rao, AM.S, Jayakumar. N.S (2005),Phenol removal from aqueous solution by tamarind nutshell activated carbon: batch and column studies. Chem.Eng.Technol., (28).

Zhang, W., Vilensky, R., Zussman, E,. Yarin, A (2018). L. Adsorption and mass transfer in granular porous membranes/media due to inserted volatile materials. Int. J. Heat Mass Transf.(116): 248-258 .

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Etude de l'activité biologique et inhibitrice de la corrosion des extraits de *Quercus ilex*

Belhaddad Oum Elkheir

Département de Chimie. Faculté des sciences, Université Mohamed Boudiaf, M'Sila, Algérie. E-mail: oumelkheir.belhaddad@univ-msila.dz

Bouzidi Leila

Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux Moléculaires et des Complexes (LEMMC), Département de Génie des Procèdes, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas, Sétif-1, 19000, Algeria.

Amamra Samra

Département de Génie des Procédés, Faculté de Technologie, Université Ferhat Abbas. Sétif-1, Algérie.

Résumé

A l'heure actuelle, les plantes médicinales restent encore le premier réservoir de nouveaux médicaments. Elles sont considérées comme source fiable des principes actifs connus par leurs propriétés thérapeutiques. En plus des activités biologiques des plantes, l'attention des chercheurs s'est focalisée sur les propriétés anti corrosives des produits naturels d'origine végétale. L'objectif de notre travail vise à démontrer la richesse de *Quercus ilex* en polyphénols, ainsi que déterminer leurs propriétés biologiques et inhibitrice de corrosion. Plusieurs méthodes d'extractions sont utilisées notre étude pour obtenir des extraits à partir les feuilles *de Quercus ilex*. Les études phytochimiques, ont permis de caractériser les principaux groupes chimiques à s'avoir les flavonoïdes, les tanins, les stérols et triterpènes. Tout les extraits ont présenté des teneurs élevées en composés phénoliques (>107 µg EAG/mg d'extrait), la teneur en polyphénols la plus importante est obtenue par l'extrait d'infusion (237.41± 1.82 µg EAG/mg). La détermination quantitative des flavonoïdes d'extraits de révèle que l'extrait éthanolique de *quercus ilex* est les plus riche en flavonoïdes avec une teneur de 3,008 ± 0.04 µg EAQ/mg. Evaluation de l'activité antioxydante indique que l'extrait éthanolique possède un pouvoir inhibiteur très élevé contre le radical libre DPPH avec une IC50 de l'ordre de 16.68±1.33 mg/ml. Au cours de cette étude nous avons réalisé également déterminer l'efficacité inhibitrice des extraits aqueux de deux plantes vis-à-vis de la corrosion de l'acier en milieu acide par des méthodes électrochimiques. Les résultats ont montré que les molécules existant dans les extraits agissent comme un bon inhibiteur de corrosion.

Mots-clés : *Quercus ilex*, activité antioxydante, les polyphénols, les inhibiteurs de corrosion.

1. Introduction

Le recours aux plantes médicinales pour se guérir a pris naissance depuis bien longtemps en médecine traditionnelle grec, romaine, indienne, chinoise et arabo-musulmane. Au niveau national et d'après une enquête réalisée dans le cadre d'une étude sur l'utilisation des plantes en médecine traditionnelle, 71% des personnes interrogées utilisent les plantes médicinales et aromatiques pour se faire soigner. De nombreuses formes

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

médicamenteuses à base de plantes ou de substances végétales ne cessent de croitre à l'échelle mondiale (Wichtet Anton, 2003).

D'autre part, en plus des activités biologiques des plantes, au cours des dernières années, l'attention des chercheurs s'est focalisée de plus en plus vers l'utilisation d'inhibiteurs dits inhibiteurs verts. La nature non-toxique et biodégradable des produits naturels a conduit à leur utilisation en tant qu'inhibiteurs écologiques. Des extraits de plantes obtenus par des procédures simples et a faible cout sont considères comme une source incroyablement riche de composes chimiques naturellement synthétisées et qui sont biodégradables dans la nature (El bribri et al., 2011 ; El Bribri et al., 2015; Khoudali et al., 2014 ; Left et al., 2013 ;Avwiri et Igho, 2003 ; Singh et al., 2012).

Dans ce cadre notre recherche s'intéresse à démontrer la richesse de *Quercus* en polyphénols, ainsi que et à déterminer leurs propriétés biologiques et inhibitrice de corrosion.

2. Matériel et méthodes

2.1. Matériel Végétal

Le matériel végétal est constitué par les feuilles de *Quercus ilex*. La récolte des feuilles été effectuée durant la période de Février -mars 2019 dans les environs bordj khrisse de wilaya de Bouira. Après le séchage à température ambiante et à l'abri de la lumière, le matériel végétal est broyé au mortier jusqu'à obtention d'une poudre fine.

2. 2.Méthodes

2.2.1. Méthodes d'extraction

2.2.1.1. Extraction par infusion

A 10 g de poudre de drogue on a ajouté 100 mL d'eau bouillante. Le mélange a été ensuite filtré après 3h de contact. L'infusé refroidi a été desséché dans l'étuve à 45°

2.2.1.2. Extraction par décoction

On a effectué une décoction aqueuse à 10 %. 10g de feuilles ont été mis dans 100 mL d'eau distillée et portés à ébullition pendant 1h. Le décocté refroidi a été filtré et desséché dans l'étuve à 45°C.

2. 2.1.3. Extraction par Soxhlet

50 g de poudre végétale ont été mis dans une cartouche en cellulose (le corps extracteur), cette cartouche est fixée sur un ballon contenant 300 mL d'éthanol et est surmonté d'un réfrigérant. Le solvant est vaporisé puis condensé tout en restant en contact avec le matériel végétal. La solution collectée dans le ballon s'enrichit de plus en plus en soluté à chaque cycle d'extraction et le matériel végétal est toujours en contact avec du solvant fraîchement distillé. L'extraction est terminée lorsque le solvant d'extraction devient de plus en plus clair c'est-à-dire sans une proportion significative de soluté. Le mélange a été filtré et soumis à une évaporation à 45°C dans un rotavapeur.

2.2.2. Screening phytochimique

La révélation de certaines familles chimiques présentes dans poudre végétale de *Quercus ilex* a été réalisée grâce aux tests de détection chimique décrits dans les travaux de Sofowora (1985), Bruneton (2009) et Trease et Evans (2002).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

2.2 .3. Dosage des flavonoïdes

La teneur en flavonoïdes totaux des extraits a été déterminée selon la méthode au trichlorure d'aluminium décrite par de Bahorun *et al.* (1996). Le principe de la méthode est la formation 'un complexe jaune qui absorbe à 430 nm. Cette méthode consiste à ajouter 1 mL d'une solution d'$AlCl_3$ (2% dans de méthanol absolu) à 1 mL de chaque extrait convenablement dilué. Après 10 min d'incubation à température ambiante, l'absorbance à 430 nm est mesurée. Une droite d'étalonnage réalisée par le standard (quercétine) à différentes concentrations (1-40 µg/mL) pratiquée dans les mêmes conditions opératoires a servi pour la quantification des flavonoïdes**.** La teneur est exprimée en microgrammes équivalents de quercétine par milligrammes d'extrait (µg EQ / mg d'extrait), (Boumerfeg *et al*, 2009; Baghiani *et al*, 2012).

2.2.4. Dosage des polyphénols

Le dosage des polyphénols totaux a été effectué au moyen du réactif de Folin-ciocalteux suivant la méthode décrite par Cliffe *et al.* (1994). Pour évaluer la teneur en polyphénols des extraits de *quercus ilex* ,100 µL de chaque extrait convenablement dilué est ajouté à 500 µl du réactif de Folin ciocalteux (dilué 10 fois dans l'eau distillée). Après 4 min 400 µl d'une solution de carbonate de sodium (7.5 % dans l'eau distillé) sont ajoutés, après 2 heures d'incubation à température ambiante, l'absorbance est lue à 765 nm par un spectrophotomètre UV (Boumerfeg *et al,* 2009; Baghiani *et al*, 2012). Une courbe d'étalonnage est réalisée en parallèle dans les mêmes conditions opératoires en utilisant l'acide gallique à différentes concentrations (10-140 µg/mL). La concentration des polyphénols est calculée à partir de la droite d'étalonnage établie avec l'acide gallique. Les résultats sont exprimés en microgramme d'équivalent d'acide gallique par milligrammes d'extrait (µg EAG/mg d'extrait).

2.2 .5. Etude de l'activité antioxydante Par le test au DPPH (effet scavenger)

Le composé chimique 2,2-diphényle-1-picrylhydrazyle est un radical libre de couleur violacée qui absorbe dans l'UV-visible à la longueur d'onde de 517nm. La réduction du radical libre DPPH par un antioxydant peut être suivie par spectrophotométrie UV-visible, en mesurant la diminution de l'absorbance à 517 nm provoquée par la présence des extraits (Molyneux, 2004).

Afin d'étudier l'activité antiradicalaire, des différents extraits *de quercus ilex*, 50 µL de chacune des différentes concentrations d'extraits ou de standards (quercétine et l'acide gallique) ont été incubés avec 1.25 mL d'une solution méthanolique de DPPH à 0.004 %. Après une période d'incubation de 30 minutes, la réaction de transfert d'hydrogène de l'antioxydant vers le $DPPHH^{\bullet}$ est suivie par spectroscopie visible en enregistrant la décroissance de la bande d'absorption du $DPPHH^{\bullet}$ à 517 nm. La capacité antioxydante d'extraits est déterminée en évaluant le pourcentage d'inhibition de l'absorbance du radical DPPH:

% d'inhibition = $100\ (A_{\text{contrôle}} - A_{\text{échantillon}})/ A_{\text{contrôle}}$

$A_{\text{contrôle}}$: Absorbance sans antioxydant

$A_{\text{échantillon}}$: Absorbance avec antioxydant

2.2.6. Etude électrochimique

2.2.6.1. La cellule électrochimique

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Les expériences électrochimiques sont effectuées dans une cellule en verre équipée d'un montage conventionnel à trois électrodes.

-L'acier comme électrode de travail (ET): Celle-ci se présente sous forme d'un cylindre en acier de surface active de 0,36 cm^2. Avant chaque mesure l'échantillon en acier est manuellement poli sous d'eau, au papier abrasif de granulométrie décroissante et allant1000 jusqu'à 1500. Il est rincé à l'eau distillée, et séché avant utilisation.

Tableau.1 : Composition chimique de l'acier X70 en pourcentage massique.

Eléments	**C**	**S**	**Mn**	**P**	**Si**
Pourcentage massique	0.26	0.03	1.65	0.03	0.40

-le graphite comme électrode auxiliaire (CE)

- Une électrode au calomel Hg / Hg_2Cl_2 / KCl sature (ECS) comme électrodes de référence (ER).

2.2.6.2. Préparation des solutions

La solution corrosive est une solution d'acide sulfurique 0.5M (avec ou sans inhibiteur) obtenue par dilution a partir de l'acide commercial concentre a 98%. La concentration utilisée pour les inhibiteurs est de 180 mg/L.

2.2.6.3. Les courbes de polarisation

Les mesures électrochimiques sont réalisées à l'aide d'un montage comprenant un potentiostat-galvano stat PGZ 301 de type **VOLTALAB**, piloté par un logiciel d'analyse « VoltaMaster4 ». Dans la méthode potentiodynamique, le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue de –700 à –300 mV. Avant le tracé de ces courbes (cathodiques puis anodiques), l'électrode de travail est maintenue à son potentiel d'abandon pendant une heure. L'intensité de courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre-électrode de platine. Le tracé des courbes intensité-potentiel permet la détermination du potentiel de corrosion (Ecorr), la résistance de polarisation (RP), la densité de courant de corrosion (Icorr) et anodiques (Ba) de Tafel et par conséquent le taux d'inhibition dans les conditions opératoires utilisées.

2.2.6.4. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance électrochimique sont effectuées après une heure d'immersion en milieu acide chlorhydrique 1N. Le système électrochimique et les conditions opératoires utilisés sont les mêmes que ceux des courbes de polarisation. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 10 Mv crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 kHz et 10 mHz.

2.2.6.5. Mesure des paramètres électrochimiques : formules utilisées

1. A partir des courbes de polarisation :

L'efficacité inhibitrice η_p % est déterminée à partir des relations suivantes (Benahmed et al., 2012) :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$\eta_p\% = \left(\frac{i^{\circ}_{corr} - i_{corr}}{i^{\circ}_{corr}}\right) \times 100$$

i corr et i'corr représentent respectivement les densités de courant de corrosion déterminées par extrapolation des droites cathodiques de Tafel au potentiel de corrosion sans et avec addition de l'inhibiteur.

1.7.5.2. A partir des mesures d'impédance électrochimique :

L'efficacité inhibitrice η_p % est déterminée à partir des relations suivantes (Benahmed et al., 2012 ; Khoudali et al.,2014) :

$$\eta_z\% = \frac{Rct_i - Rct_0}{Rt_i} * 100$$

R't et Rt représentent respectivement les valeurs de la résistance de transfert de charges en présence et en absence de l'inhibiteur.

2.3.Résultats et discussion

2.3.1. Procèdes d'extraction

Plusieurs méthodes d'extractions sont utilisées dans notre étude pour obtenir des extraits à partir les feuilles *de Quercus ilex*. Différents extraits ont été préparés, à savoir: l'extrait de l'infusion (EI), l'extrait de décoction (ED), l'extrait éthanolique (EE). Le rendement de chaque extrait a été calculé selon la relation suivante :

$$\mathbf{R_{extrait}\ \% = (m_{extrait} \times 100) / m_{plante}}$$

Les rendements d'extraction des composés phénoliques de sont reportés dans la figure suivante.

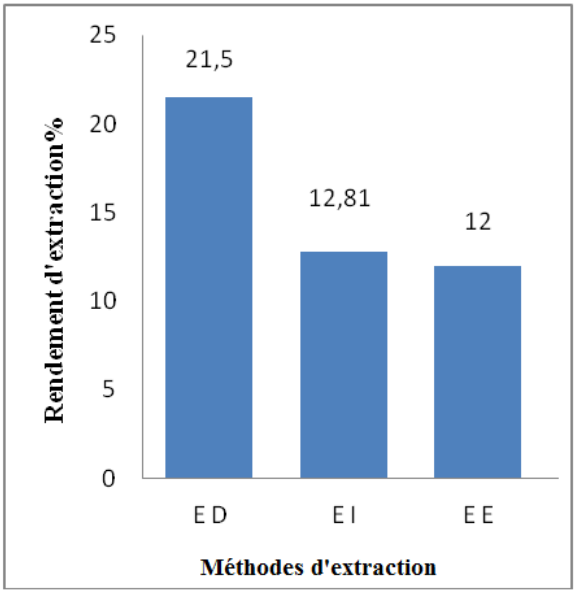


Figure.1: Rendements d'extraction de *quercus ilex* par déférents méthodes d'extraction ; EI : extrait d'infusion, ED : extrait de décoction, EE : extrait éthanolique.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Les rendements d'extractions varient entre 6 et 20 %. Le meilleur rendement est obtenu avec l'extrait de décoction (21.5%), suivie par l'extrait éthanolique et l'extrait d'infusion, avec des rendements de 12.81 % et 12%, respectivement.

2.3.2. Screening phytochimique

Les résultats des tests phytochimiques des différents extraits préparés sont représentés dans le tableau.2.

Après nos résultats, nous remarquons que la plante étudiée est riche en flavonoïdes, tanins et en stéroïdes, et pauvre en saponosides l'anthocyne et les alcaloïdes. D'autre part, les mucilages sont présentés en faible quantité.

Tableau .2 : les Résultats de screening phytochimique de plante étudiée.

Les compose		**Résultats**
Les tanins		+++
Les flavonoïdes	Totaux	++
	Les anthocyanes	-
Les coumarines		-
Les mucilage		+
Les terpènes et les stéroïdes		+++
Les saponosides		-
Les alcaloïdes		-

(+++) : Réaction très positive.

(+) : Réaction faiblement positive.

(-) : Réaction négative.

2.3.3. Dosage des polyphénols

Les résultats de la teneur en polyphénols totaux des différents extraits de *Quercus ilex* sont représentés dans la figure suivante.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

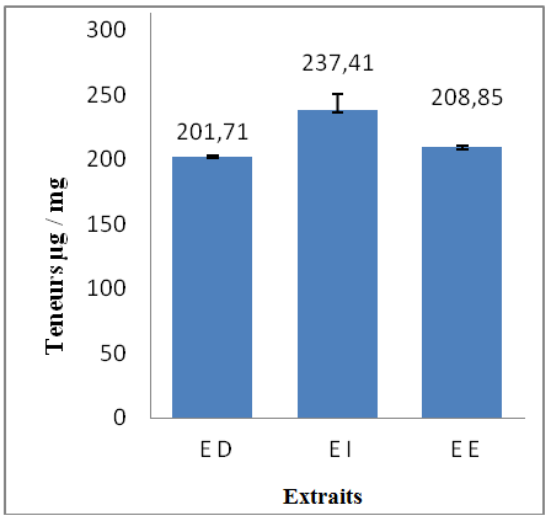


Figure.2: Teneurs des polyphénols de la plante étudiée.

Tous les extraits de *Quercus ilex* ont présenté des teneurs élevées en composés phénoliques. Les extraits représentent presque la même quantité avec des teneurs comprises entre 201.71 ± 1.42 et 237.41± 12.85µg EAG /mg d'extrait.

2.3.4. Dosage des flavonoïdes

Les résultats de la quantification des flavonoïdes sont illustrés ci-dessous:

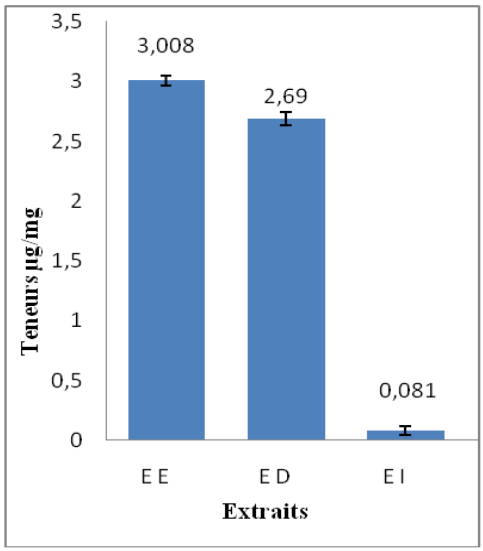


Figure.3: Représentation graphique des teneures des flavonoïdes des extraits de *quercus ilex.*

La détermination quantitative des flavonoïdes totaux des extraits de *quercus ilex* révèle que l'extrait éthanolique et l'extrait de décoction sont les plus riche en flavonoïdes avec des teneurs de 3,008 ± 0.02 µg EAQ/mg et 2.69 ±0.056 µg EAG/mg respectivement. La plus faible concentration de flavonoïde a été mesurée dans l'extrait de l'infusion (0.81±0.04 µg EAG/mg).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

2.3.5. Activité anti radicalaire du radical DPPH

L'activité antioxydante des différents extraits de *Quercus ilex* vis-à-vis du radical DPPH à été évaluée. Dans ce travail les valeurs obtenues ont permis de tracer des courbes ayant une allure exponentielle qui signifie une inhibition dose dépendante du DPPH$^{\cdot}$ en sa forme non radicalaire (figure .4).

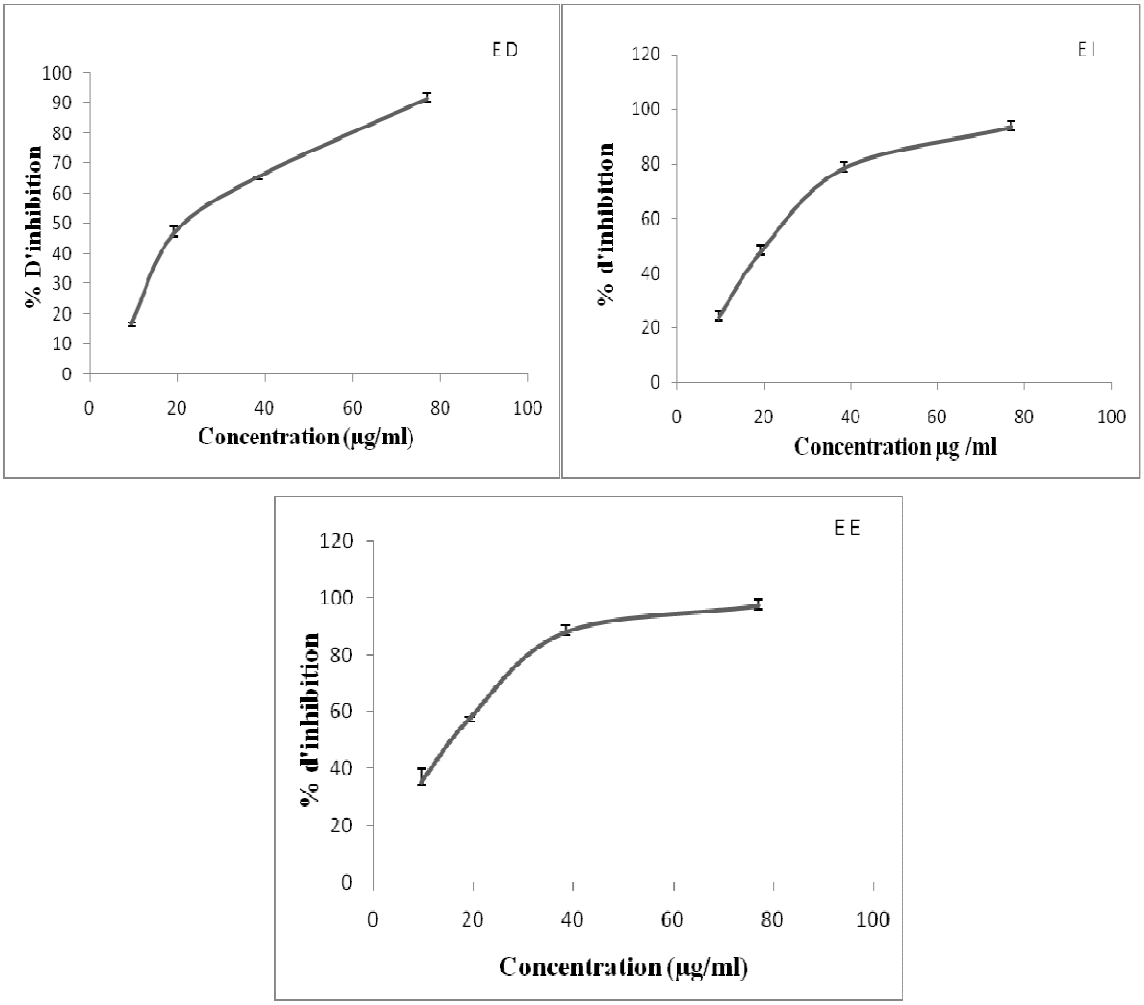


Figure.4.: Activité inhibitrice du radical DPPH par les extraits de *quercus ilex*

A partir des courbes des pourcentages d'inhibition obtenus en fonction des concentrations utilisées, nous avons déterminé les valeurs d'IC50. L'IC50 c'est la concentration nécessaire pour réduire 50% du radicale DPPH, La valeur d'IC50 la plus faible correspond à l'activité antiradicalaire la plus important.

Les résultats obtenus sont représentés dans **Figure 5,** où l'efficacité de l'activité anti radicalaire est exprimée en concentration d'extrait végétal capable de piéger 50% du radical libre DPPH (IC50).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

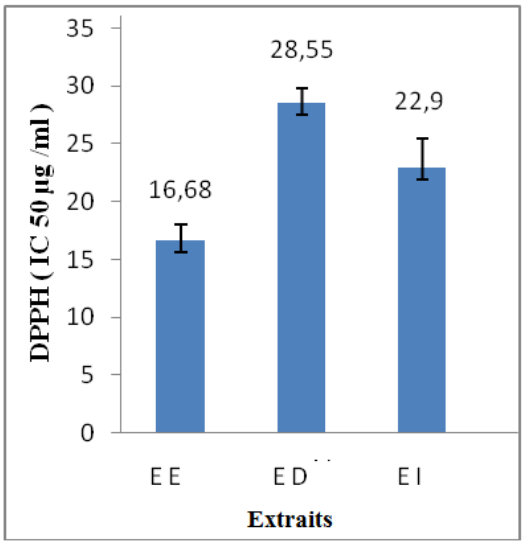


Figure.5: Valeurs des IC50 de différents extraits de deux plantes étudiées.

Parmi les différents extraits, l'extrait éthanolique représente l'extrait le plus actif, leur IC50 est de 16.68±1.33 mg/ml.

A des fins comparatives, quatre antioxydants standards sont utilisés, la quercétine et l'acide gallique, ils ont montré une activité antiradicalaire puissante avec des IC50 de l'ordre de 4,47µg/ml et 0,44 µg/ml. La comparaison de ces valeurs avec celles des antioxydants standards, montrent que tous les extraits testés s'avèrent moins actifs.

2.3.6. Etude du pouvoir inhibiteur des extraits de *Quercus* sur la corrosion de l'acier en milieu HCl 1M

2.3.6. 1. Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier en milieu HCl 1M, en l'absence et en présence des extraits de *Quercus* sont présentées dans ci-dessous. Celles-ci ont été obtenues après 60 min d'immersion à une température ambiante.

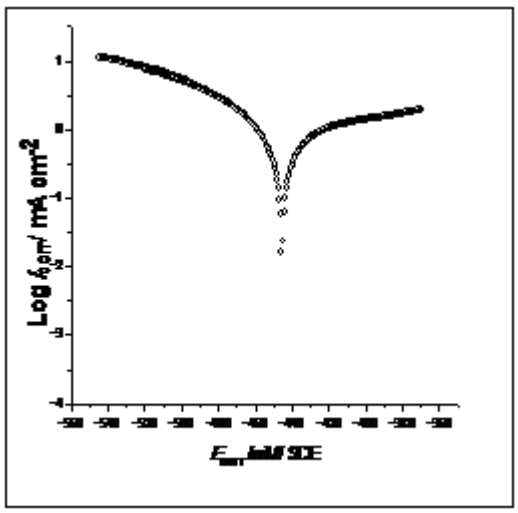


Figure.6: Courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M sans des l'extrait.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

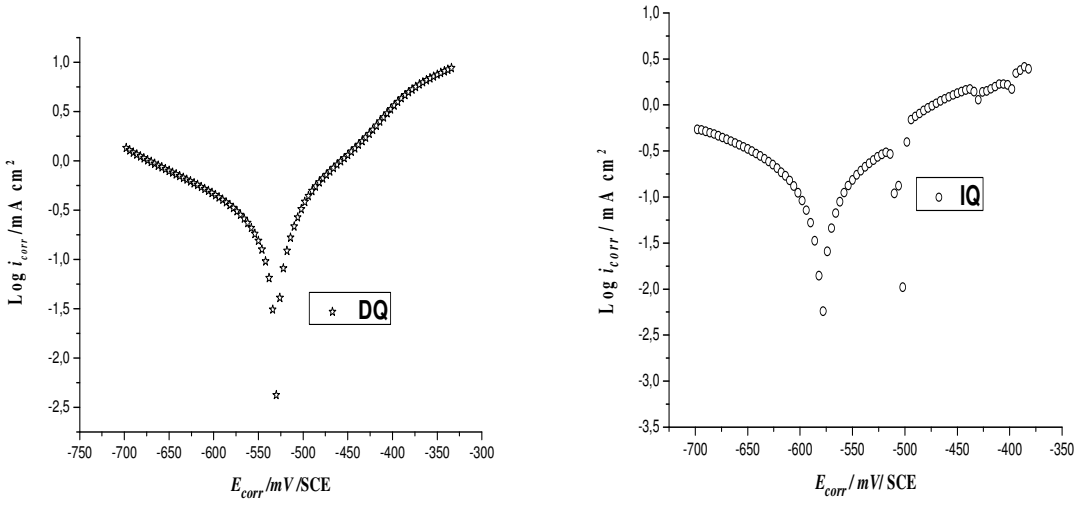


Figure .7 : Courbes de polarisation de l'acier doux dans HCl 1M avec addition des aqueux de *quercus ilex.*

Le tableau suivant regroupe les valeurs des paramètres électrochimiques déterminées à partir des courbes de polarisation précédemment obtenues.

Tableau.2: Paramètres de corrosion de l'acier au carbone en absence et en présence des extraits de *Quercus* à concentration de 180 mg/l dans HCl 1M obtenus par le tracé des courbes de polarisation.

Composé	**$-E_{corr}$ (mV/ECS)**	**i_{corr} (mA cm^{-2})**	**η_p (%)**
Blanc	445,1	0.92	-
EI	579.2	0.15	83.69
ED	530.4	0,23	75

En l'absence d'inhibiteur, la densité de courant de la corrosion est de la valeur 0.92 mA /cm², mais en présence des extraits de *Quercus*, on observe que les densités de courants sont diminuées, c'est-à-dire l'inhibiteur protégé la surface de l'alliage et diminuée la transition des électrons entre la solution électrolytique et l'acier.

Il est important de noter que l'ajout de l'inhibiteur des extraits de *Quercus* conduit à un déplacement vers des valeurs plus négatives ou bien positive.

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité inhibitrice calculée à partir des valeurs de i_{corr} atteint 83, 69 et 75% pour EI et ED respectivement.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

2.3.6.2. Tracés des diagrammes d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion

L'étude de la corrosion de l'acier en milieu chlorhydrique en absence et en présence de l'inhibiteur vert a été également effectuée par impédance électrochimique. Les résultats obtenus à l'aide de cette technique en milieu HCl 1M sans et avec 180 mg/l de l'inhibiteur sont représentés sous forme de diagramme de Nyquist (figure 8).

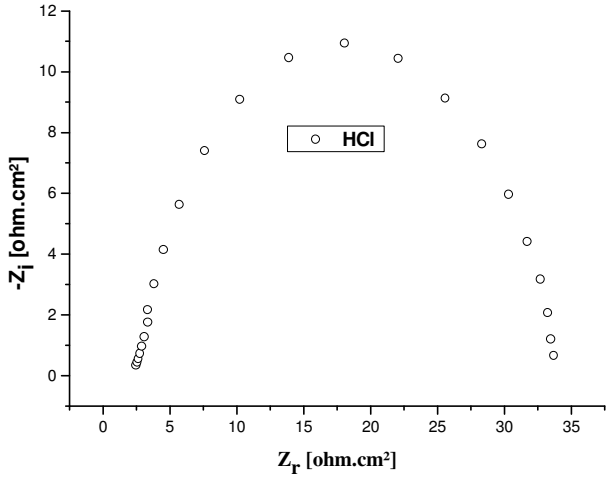


Figure.8*:* Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus dans HCl 1M sans en inhibiteur.

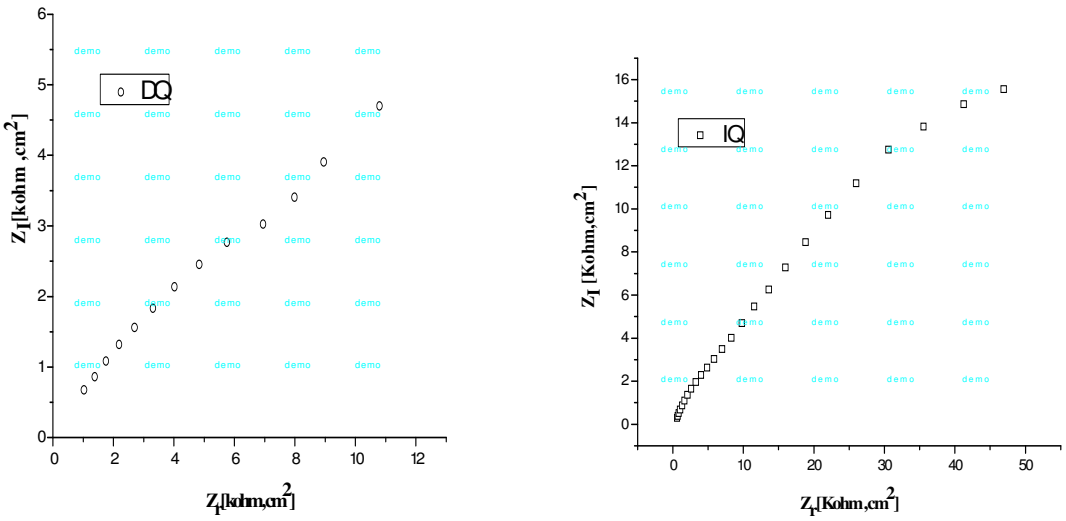


Figure. 9*:* Diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus dans HCl 1M avec addition l'extrait aqueux de *quercus ilex.*

A partir de ces diagrammes réalises aux potentiels d'abandon (potentiel de corrosion), nous avons pu accéder aux valeurs de la résistance de transfert de charge η_Z et de la capacité de la double couche Cdl et par conséquent a l'efficacité inhibitrice de l'extrait dans les conditions opératoires considérées.

La capacité de la double couche Cdl est déterminée à partir de l'élément constant de phase (CPE). Les paramètres impédance métriques sont donnés dans le tableau 3.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Tableau.3: Paramètre d'impédances relatives à la corrosion de l'acier au carbone dans HCl 1M en présence des extraits à concentration de 180 mg/l.

Composé	**Rt** **(Ω cm^2)**	**Cdl** **(μF cm^{-2})**	η_Z **(%)**
Blanc	31,58	227	-
EI	128,3	20,39	75.38
ED	124,40	22,6	74.46

Les données sous forme de tableaux montrent que l'ajout des extrais elles un effet remarquable sur augmentation de la résistance de transfert de charge **Rct** qui est associée à la diminution de la double capacité de couche. La diminution de dans les valeurs de Cdl est attribuées à l'adsorption ces inhibiteurs au-dessus de la surface en métal. Nous constatons que ce résultat est en accord avec celui issu par les mesures volt ampérométrique.

Conclusion

Les plantes sont depuis toujours une source essentielle de substances naturelles bioactives tels les polyphénols, ces molécules suscitent actuellement l'intérêt de plusieurs chercheurs en raison des bénéfices santé qu'ils pourraient procurer à l'homme. La présente étude s'est attelée à l'investigation phytochimique électrochimique de *Quercus*, par la détermination de leurs teneurs en polyphénols et par l'évaluation de leur activité biologique et l'étude de leur effet inhibiteur de la corrosion.

Références

Avwiri G O., Igho F O., (2003). Inhibitive action of Vernonia amygdalina on the corrosion of aluminium alloys in acidic media. Materials Letters, 57: 3705-3711.

Baghiani A, Ameni D, Boumerfeg S, Adjadj M, Djarmouni M, Cheref N, Khennouf S and Arrar L (2012) Studies of antioxidants and xanthine oxidase inhibitory potentials of root and aerial parts of medicinal plant *Capparis spinosa* L. *American Journal of the Medical* Sciences. **2**:25-32.

Bahorun T, Gressier B, Trotin F, Brunete C, Dine T, Vasseur J, Cazin M , Cazin JC and Pinkas M (1996). Oxygen species scavenging activity of phenolic extract from Hawthorn fresh plant organs and pharmaceutical preparation. *Arzneim Forsch.* **46**(11):1086-1089.

Benahmed M., Lafha M., Djeddi N N., Laouer H., Akkal S., (2012). Inhibition of the corrosion of carbon steel in acid solution by the extract of *Limonium thouinii* (Plumbaginaceae). Advances in Environmental Biology, 6(12): 4052-4056.

Boumerfeg S, Baghiani A, Massaoudi D, Khennouf S and Arrar L (2009). Antioxidant properties and xanthine *oxidase* inhibitory effects of *Tamus communis L.* root extracts. *Phytotherapy Research.* **23**:283-288.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Bruneton J.,(1996). Poisonous Plants - Plants dangerous to humans and animals (in French). Tec & Doc Lavoisier, Paris, p.529.

Cliffe S, Fawer MS, Maier G, Takata K, Ritter G (1994). Enzyme assays for the phenolic content of natural juices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. **42**(8):1824-1828.

El bribri M., Tabyaoui., El Attari H., Boumhara K., Siniti M., Tabyaoui B., (2011).Temperature effects on the corrosion inhibition of carbon steel in HCl (1M) solution by methanolic extract of *Euphorbia Falcata* L. Journal of Materials and Environmental Science, 2(2):156-165.

El Bribri A E., El Attari H., Sinit M., Tabyaoui M., (2015). Temperature effects on the corrosion inhibition of carbon steel in 1N H3PO4 solution by methanolic extract of *Euphorbia falcata*. L. Moroccan Journal of Chemistry, 3(2):286-297.

Khoudali S., Benmessaoud D., Essaqui A., Zertoubi M., Azzi M., BenaissaM., (2014). Etude de l'activité antioxydante et de l'action anti corrosion de l'extrait méthanolique des feuilles du palmier nain (*Chamaerops humilis* L.) du Maroc. Journal of Materials and Environmental Science, 5(3): 887-898.

Left D B, Zertoubi M., Irhzo A., Azzi M., (2013). Review: oils and extracts plants as corrosion inhibitors for different metals and alloys in hydrochloric acid medium. Journal of Materials and Environmental Science, 4(6):855-866.

Molyneux P (2004). The use of the stab le free radical diphenyl picrylhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity songklanakarin. *Journal of Science Technology*. 26(2):211-219.

Singh A., Ahamad I., Quraishi M A., (2012). Piper longum extract as green corrosion inhibitor for aluminium in NaOH solution. Arabian Journal of Chemistry, (in press). Sci, 49: 1527-*1539.*

Sofowora A., (1993). Screening plants for bioactive agents. In: Medicinal plants and traditional medicinal in Africa. Second ed. Sprectrum Books Ltd, Sunshine House, Ibadan.Nigeria.

Trease G E., Evans W C., (2002). Pharmacognosy. 15 th Ed, Springer. Berlin.

Wicht M, Anton R., (2003).Plantes thérapeutique. EMI Tec et Doc, Paris, p 216-9.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Kinetic and thermodynamic studies of degradation of Acid Orange 10 in aqueous solutions using Heat-activated persulfate

Naima Habache
Laboratory of the Environmental Engineering, Department of the Process Engineering, Faculty of Engineering, University of Badji Mokhtar, Annaba, Algeria, Department of the Process Engineering, Faculty of Science and Technology, University Mohamed-Cherif Messaadia, Souk Ahras, Algeria, naimahabache28@gmail.com

Ouahiba Bechiri
Laboratory of the Environmental Engineering, Department of the Process Engineering, Faculty of Engineering, University of Badji Mokhtar, Annaba, Algeria, Bechirio@yahoo.fr

Abstract:
The main objective of this work was to study the degradation of the dye Acid Orange 10 (AO10) in aqueous solutions by the variable activation temperature of$(25-50\,°C)$, the persulfate concentration of $(18,5-\ 55.5\,mM)$, pH of $(3-8)$ and initial dye concentration of $(10-50\,mg.L^{-1})$. The degradation efficiency of the dye has been found to range from 25% to 100% under various experimental conditions. The percentages were improved by increasing temperature, time and persulfate concentration, but decreased with increasing initial dye concentration.The kinetic study indicated that the degradation of the $AO10$ dye using PSK followed a first-order pattern with rate constants varying within a range of $0.34\times10^{-2}-\ 11.07\times10^{-2}min^{-1}$. In addition, based on the Arrhenius equation, the activation energy of the studied process was determined to be $147.58\,KJ.mol^{-1}$, this result shows that the degradation process is highly temperature dependent and therefore the oxidation kinetics are controlled by the chemical reaction. The thermodynamic study was carried out by determining the Gibbs energy, the enthalpy variation and the entropy variation; the results indicate that the oxidation process is non-spontaneous and endothermic nature.

Keywords: Acid Orange 10, Heat-activated persulfate, Activation energy, Kinetic and Thermodynamic study.

Introduction :

Les colorants solubles dans l'eau sont des polluants organiques, persistants courants présents dans les eaux usées textiles, provoquant la pollution de l'environnement et des risques pour la santé humaine (Shuchi et al. 2021).L'industrie textile, pour ses différents usages, rejette une eau le plus souvent chargée de colorants, il existe différentes techniques d'élimination de ce type de polluants organiques, telles que les méthodes physiques de transfert de masse : décantation (Allegre et al .2004), adsorption sur charbon actif (Ramakrishna et al.1997),

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

incinération (Ahling et al .1979)ou par voie biologique (Papic et al.2000). Les méthodes physico-chimiques et les traitements biologiques bien connus souffrent d'inconvénients inhérents liés à pollution secondaire, faible efficacité et/ou temps de réaction plus long (Gupta et al.2012 ;Banat.1996).

Récemment, les procédés d'oxydations avancées (POAs) ont attiré une grande attention dans les domaines de traitement des eaux usées de teinture en raison de ses caractéristiques d'efficacité traitement élevée, réaction rapide et large applications (Kang et al.2000 ;Nidheesh et al.2018).

Les (POAs) utilisent principalement les radicaux libres actifs aux fortes propriétés oxydantes (par exemple, le radical hydroxyle ($HO^{\cdot}$), le radical libre superoxyde) pour avoir des réactions (d'addition, de transfert d'électrons et de substitution) avec des polluants, ainsi ces radicaux oxydent efficacement les groupes fonctionnels des molécules de colorant. Ces dernières années, il y a eu de plus en plus d'études sur l'application des POAs, à base du radical sulfate ($SO_4^{-\cdot}$), dans le domaine de traitement de l'eau usée textile (Luoa et al. 2020. Le $SO_4^{-\cdot}$a un potentiel redox plus élevé (2,5 − 3,1 V vs 2,4 − 2,7 V) et une demi-vie plus élevée (3− 4 $\times 10^{-5}$ s vs 2 $\times 10^{-8}$ s) par rapport au radical hydroxyle ($HO^{\cdot}$) et peut maintenir ses bonnes performances à un pH plus large (Olmez-Hanci et al .2013). Les activations de persulfate de sodium ($Na_2S_2O_8$) et persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) sont les sources les plus importantes pour la production du radical $SO_4^{-\cdot}$ (Wacławek et al .2017).Les ions métalliques homogène (Pulicharla et al.2018) , les catalyseurs d'oxydes métalliques hétérogènes (Shabanloo et al.2020), les ultrasons (US) (Rahmani et al .2019) et le rayonnement ultraviolet (UV) (Wang et al .,2020), la chaleur (Shokoohi et al.2019), et les processus électrochimiques (Rahmani et al .2016 ; Rahmani et al.2017)sont les plus courants utilisées pour activer l'anion persulfate (PS). L'activation par la chaleur (la technologie verte) est capable de produire $SO_4^{-\cdot}$ sans l'utilisation de tout produit chimique par division des liaisons peroxyde des anions PS (eq.1).
Ce processus d'oxydation est appelé en Anglais " thermally activated persulfate (TAP) ou heat-activated persulfate (HAP) " (Zhu et al .2018).

$$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{(30-99\,^{\circ}C)} 2SO_4^{-} \qquad (eq.1)$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

L'objectif principal de cette étude était l'évaluation de la performance du persulfate de potassium activé (PSK) par la température sur la dégradation de colorant AO10 en solutions aqueuses. L'effet de la température d'activation, de la concentration de PSK, du temps, de la concentration de colorant et le pH initial de la solution a été étudié. Dans addition, l'étude cinétique et thermodynamiques incluant, l'énergie libre de Gibbs, l'énergie d'activation et l'entropie de la réaction ont été réalisées.

Materiels and méthodes:

Réactifs :

Les produits chimiques et les réactifs utilisées dans ce travail sont : l'Acide Orange 10($C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$, 99%,Sigma-Aldrich) , Persulfate de potassium ($K_2O_8S_2$, 98% , Biochem Chemopharma), Acide sulfurique (H_2SO_4 , 97% , Sigma-Aldrich),Hydroxyde de sodium (NaOH , 99% , Biochem Chemopharma). La préparation de la totalité des solutions a été réalisée en utilisant de l'eau distillée et les différents réactifs employés ont été utilisés sans purification préalable.

Méthodes :

Dosage du colorant :

Les solutions synthétiques de l'Acide Orange 10 ont été préparées par dissolution des quantités requises dans l'eau distillée. Afin de déterminer la longueur d'onde maximale de ce colorant un balayage spectral à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (JENWAY 6405) a été réalisé entre 200 et 800 nm. Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de l'AO 10 (10 mg/L) à pH naturel est présenté sur la figue 1.

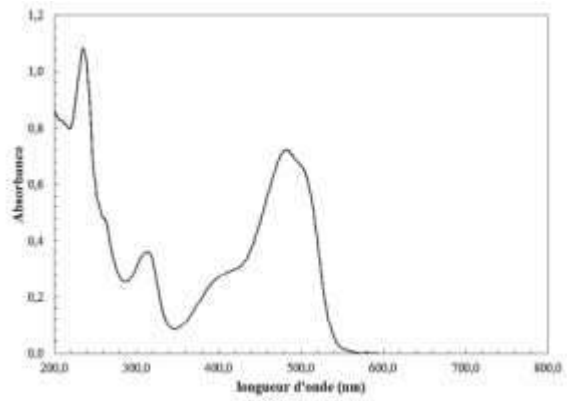
L'AO 10 possède trois bandes, une bande d'absorption à 235 nm appartenant au cycle du benzène, une bande significative située à 314 nm caractérisant le cycle naphtalène et une très importante bande à 482 nm relative à la liaison azoïque. Ce résultat est en accord avec ce qui a été trouvé dans la littérature (Lounis et al .2015).

Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Pour tracer la courbe d'étalonnage on a préparé une série de solution à différente concentration de l'AO 10 comprise entre 1 et 30 mg/L à partir d'une solution mère de

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

concentration 100 mg/l et à pH neutre. La figure 2 présente la courbe d'étalonnage obtenue à la longueur d'onde maximale de 482 nm.



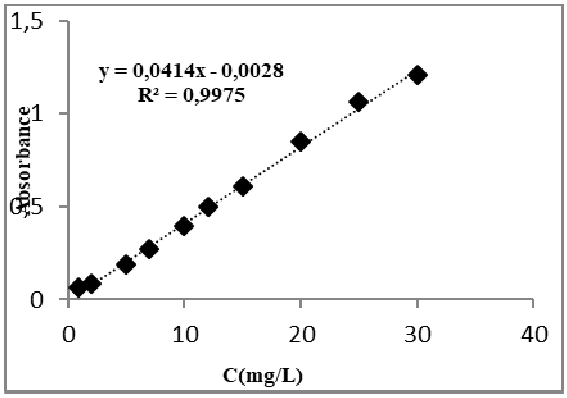


Fig 1 . Spectre d'absorption UV-visible de l'AO10 en phase aqueuse.

Fig 2. Courbe d'étalonnage de l'AO 10 en solution aqueuse.

La figure 2 montre que la courbe est linéaire sur l'intervalle de concentration choisis, donc la loi de Béer – Lambert (eq.2) (Burgot et al .2011) est vérifiée dans ce domaine de concentrations :

$$A = \log\left(\frac{I0}{I}\right) = \square \cdot L \cdot C \qquad \text{(eq.2)}$$

A: L'absorbance de la solution

C: La concentration de l'espèce absorbante (mg/l).

L **:** Le trajet optique.

Ɛ: Le coefficient d'extinction molaire ($mg^{-1}.l.cm^{-1}$).

A $t = 0$: $A_0 = Ɛ.l.C_0$(eq.3)

Autemps t: $A = Ɛ.l.C$ (eq. 4)

En faisant le rapport (eq.4) / (eq.3) on obtient :

$$\frac{A}{A0} = \frac{C}{C0} \qquad \text{(eq.5)}$$

$\frac{C}{C0}$ **:** Représente la fraction de l'AO 10 non-dégradé.

Procédure expérimental :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

L'oxydation de l'Acide Orange 10 par le persulfate activé par la température est effectuée par un dispositif expérimental, qui est constitué d'un réacteur parfaitement agité (réacteur discontinu) de capacité de 500 mL. Pour commencer chaque manipulation, une solution de l'AO 10 de concentration (10 à 50 mg/L) a été préparée à partir de la solution mère du colorant (100 mg/L). Le volume de solution étudié pour toutes les expériences est de 100 mL. Le pH de la solution a été ajusté à la valeur souhaitée (3 à 8) en utilisant l'acide sulfurique (H_2SO_4 à 0.1 M) ou l'hydroxyde de sodium ($NaOH$à 0.1 M).Une fois le pH ajusté, une concentration de persulfate (18,5 à 55,5 mM) est ajoutée à la solution du colorant. L'homogénéisation du mélange réactionnel a été réalisée en utilisant un agitateur magnétique à une vitesse modérée. Le traitement a été réalisé à des températures de 25 à 50 °C et cela pendant 90 minutes.Pour suivre la cinétique de l'oxydation de l'AO10, on fait un prélèvement d'échantillon .La concentration de l'AO10 est déterminé à partir de la mesure de l'absorbance, à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible. L'efficacité de dégradation de l'OG est donnée par la relation suivante :

$$ED = \frac{C0-Cf}{C0}.100 \qquad \text{(eq.6)}$$

$\boldsymbol{ED}$: Efficacité de dégradation (%) ;

$\boldsymbol{C_0}$:Concentration initiale de l'AO10 (mg/L) ;

C_f **:** Concentration finale de l'AO10 (mg/L).

Résultats et discussion :

Effet du pH de la solution :

Les expériences ont été menées en testant d'abord l'effet du pH sur l'efficacité de la dégradation de l'AO 10 en utilisant 3 valeurs (3, 5.5 et 8). Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur la figure 4.

D'après la figure 4, on remarque que la meilleure cinétique et la meilleure efficacité sont obtenues pour un pH égal à 8 .Un système d'oxydation de persulfate activé thermiquement est connu pour impliquer $SO_4^{\cdot-}$ et $OH^{\cdot}$radicaux selon sur le pH du milieu.Le radical $SO_4^{\cdot-}$est un oxydant prédominant à pH proche de la neutralité, à pH égal 9, les deux$SO_4^{\cdot-}$ et $HO^{\cdot}$ sont

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

présentés, et en pH alcalin (proche de 12), le radical dominant est $OH^{\cdot}$(Liang et al. 2009).Donc le persulfate est activé par le milieu basique.

Donc on a prie une valeur de pH = 5,5 (pH naturel de la solution) pour le activé seulement le persulfate par la température.

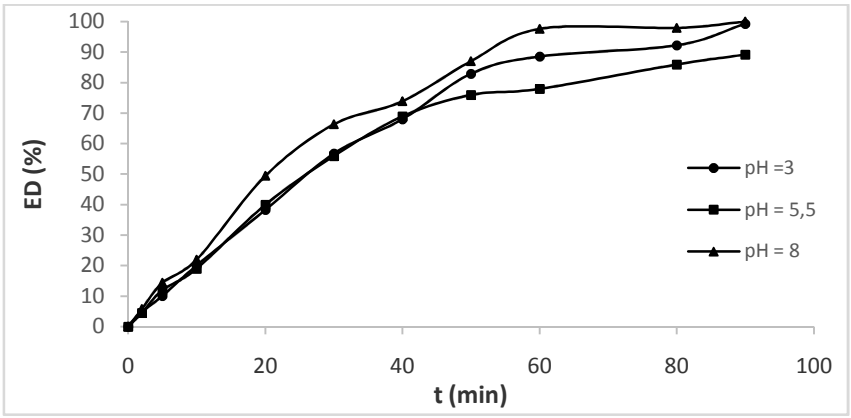


Fig 4. Efficacités de dégradation de l'AO10, en fonction du temps, à différents pH (C_0 = 10mg/L, [PS] =37 mM , T = 35 °C).

Effet de la concentration de persulfate

Dans cette étude, nous avons également examiné l'effet de différentes concentrations de PSK (18,5 - 55,5 mM) sur l'élimination de l'Acide Orange 10 .Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 5.

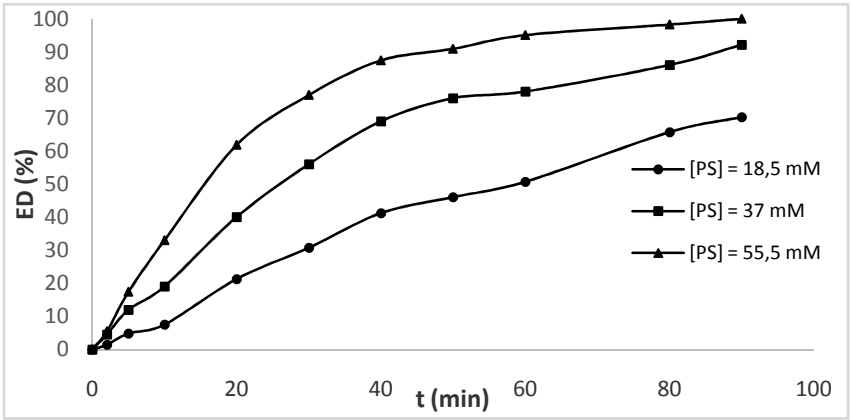


Fig 5. Efficacités de dégradation de l'AO10, en fonction du temps, à différentes concentration de PSK, (C_0 = 10mg/L, pH = 5,5, T = 35 °C).

Les résultats montrent que l'augmentation de la concentration de persulfate de 18,5 à 55,5 mM provoque un accroissement importante de l'efficacité de dégradation de 70,22 à 100 %

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

.Ce résultat peut être expliqué par l'augmentation de la quantité des radicaux $SO_4^{\cdot-}$ générés par la réaction de décomposition de persulfate activé par la température (Ji et al .2015).

Effet de la concentration initiale de l'AO10

Pour étudier l'effet de la concentration initiale de l'AO10 sur la cinétique d'oxydation de ce dernier, une série d'expériences a été réalisée à différentes concentrations (10 - 50 mg/L). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 6.

À partir de la figure 6, on voit que l'efficacité de dégradation a diminué avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant AO10 lorsque les autres variables sont restées inchangées. Pour des concentrations initiales de colorant AO10 10, 30, et 50 mg/L, l'efficacité de dégradation est 92,14 %, 58,69 % et 35,14 % respectivement, après 90 min de réaction. Cette diminution de l'efficacité de dégradation peut être causée par la présence de plus de substrat de colorant dans la solution avec une augmentation de la concentration de colorant par rapport à un nombre fixe des radicaux $SO_4^{\cdot-}$ et $OH^{\cdot}$. (Patil et al.2015).

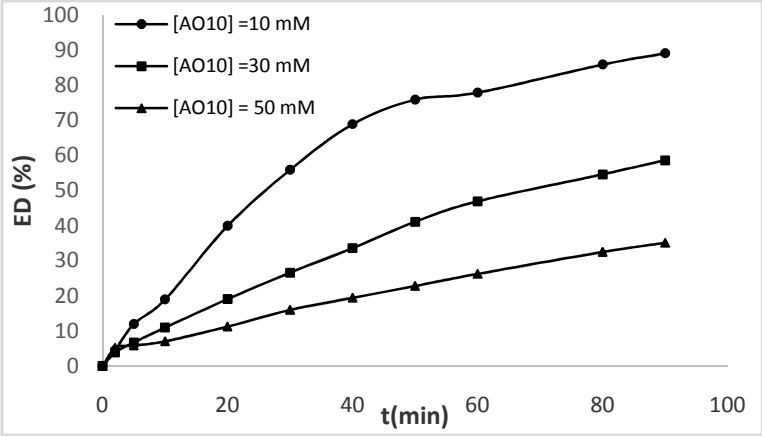


Fig 6. Efficacités de dégradation de l'AO10, en fonction du temps, à différentes concentration de l'AO10, ([PSK] = 37 mM, pH = 5,5 , T = 35 °C).

Effet de la température

L'effet de la température sur l'efficacité de dégradation de l'AO10 a été étudié en testant différentes valeurs de 25 à 50 °C avec la concentration de l'AO10 égale à 10 mg/L et de PSK est 37 mM . Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 7.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

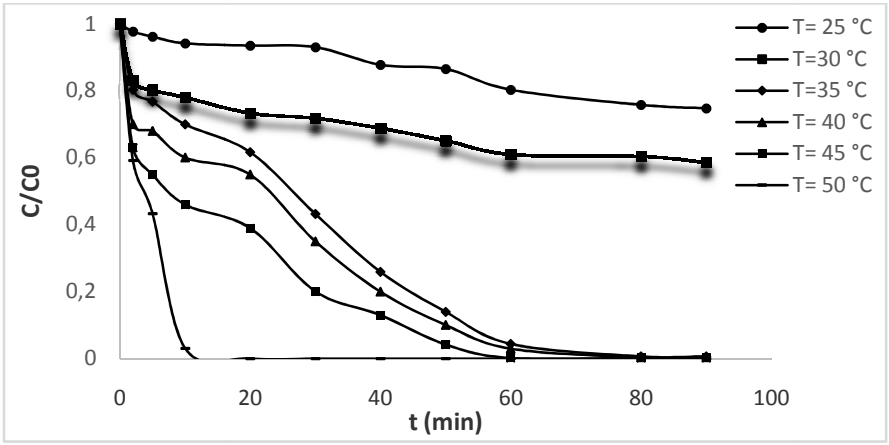


Fig 7. Efficacités de dégradation de l'AO10, en fonction du temps, à différentes température, ([AO10] = 10 mg/L, [PSK] = 37 mM, pH = 5,5).

D'après la figure 7, on constate que la température a joué un rôle important dans la décomposition du colorant en utilisant le persulfate. Les résultats montrent une accélération très nette de la dégradation de l'Acide Orange 10 en présence de persulfate atteignant les 100% au bout de 20 min seulement à 50 °C. De plus, l'efficacité de dégradation de l'Acide Orange 10 a augmenté linéairement avec l'augmentation de la fission de liaison de $O-O$ dans le PSK causée par une augmentation de la température (Rahmani et al.2015 ; Luo et al .2013), ce qui conduit à la production des radicaux actifs $SO_4^{\cdot-}$ (E° = 2,6 V, sélectif) et $OH^\cdot$ (E° = 2,8 V, non sélectif) (Gao et al.2014).

Etude cinétique

La cinétique de dégradation du colorant AO10 par le persulfate de potassium activé par la chaleur a été étudiée pour le processus de premier ordre. L'équation pour Le modèles de premier ordre est présentée par l'eq.7.

$$\ln\left(\frac{C_{AO10_0}}{C_{AO10}}\right) = K \quad t \qquad \text{(eq.7)}$$

OùC_{AO10} (mg/L) et C_{AO10_0}(mg/L) représentent la concentration finale et initiale du colorant ; et K (min^{-1}) la constante de vitesse de premier ordre (Suhan et al.2020).

La constante de vitesse du modèle cinétique a été appliquée pour l'évaluation de l'énergie d'activation(E_a). Pour calculer le E_a $(J \cdot mol^{-1})$à différentes conditions expérimentales, l'équation d'Arrhenius donnée dans l'eq.8 a été utilisé (Ahmadi et al. 2013).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$K = A\, e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \qquad \text{(eq.8)}$$

Avec : A est la constante d'Arrhenius, k est la constante de vitesse de réaction, T (K) est la température absolue et R (8,314 J mol^{-1} K^{-1}) est la constante molaire des gaz.

Le graphique $\ln\left(\frac{C_{AO10}}{C_{AO10_0}}\right)$en fonction du temps est représenté dans la figure 8, montrant également un tracé linéaire. Cette linéarité confirme que l'oxydation de l'AO10 par l'activation thermique de persulfate suit la cinétique du premier ordre. Ainsi, ce résultat indique que la vitesse de réaction n'est limitée que par la concentration de radicaux sulfates $(SO_4^{\cdot -})$ .De plus, K augmente avec l'augmentation de la température de réaction (tableau 1), ce qui suggère que la température est fortement affecte le taux de dégradation, puisque la valeur la plus élevée de K est attribuée à 50 °C avec un ordre de $0{,}1106\, min^{-1}$ et R^2es égal à 0,9981. La dépendance de la constante cinétique sur la température de réaction est montrée dans la figure 9, qui est une preuve d'un comportement d'Arrhenius.

La figure 9 montre le graphe de $(-\ln K)$ en fonction deT^{-1}, où la pente donne la valeur de $-\frac{E_a}{R}$, d'où l'énergie d'activation (E_a)peut être calculé.L'énergie d'activation (E_A)du processus d'oxydation est estimée à $147{,}58\, KJ.mol^{-1}$.Cela signifie que à des températures plus élevées, des niveaux vibratoires d'énergie des molécules dans les plis qui à leur tour augmentent la fréquence de collision moléculaire (Weng et al. 2018), ce qui entraîne un taux plus élevé de dégradation des colorants.

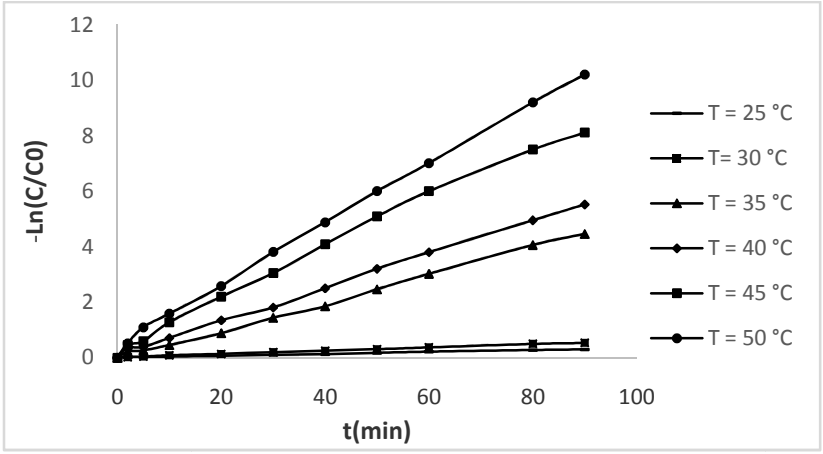


Fig 8 . Graphiques de cinétique de pseudo premier ordre des données de dégradation de l'AO10 avec différentes températures ([AO10] = 10 mg/L, [PSK] = 37 mM , pH = 5,5).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Tableau 1 : La constante de pseudo-premier ordre (K) et le coefficient de détermination (R^2) en fonction de la température.

T(°C)	$K(min^{-1})$	R^2
25	0,0034	0,9969
30	0,00499	0,9975
35	0,0059	0,9977
40	0,0606	0,9986
45	0,0909	0,9995
50	0,1107	0,9981

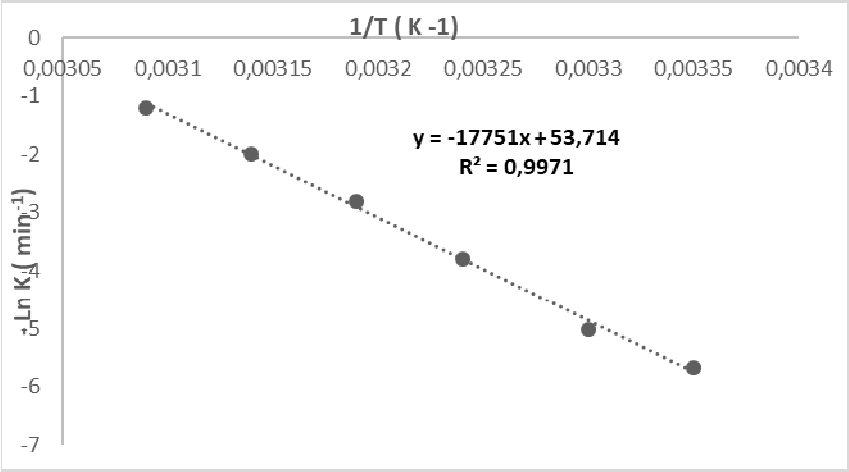


Fig 9. Le tracé d'Arrhenius linéaire de ($-\ln K_{ap}$)en fonction deT^{-1}, ([AO10] = 10 mg /L,[PSK] = 37 mM , pH = 5,5).

Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques, y compris la variation de l'énergie de Gibbs ΔG, la variation d'enthalpie ΔH et la variation d'entropieΔS, ont été calculés pour déterminer l'effet de la température sur la décomposition de persulfate pour la dégradation du colorant étudié. ΔG est donné par l'équation de van't Hoff (eq.9) (Hashemian. 2013 ; Li et al.2017).

$$\Delta G = -RT \ln K \qquad \text{(eq. 9)}$$

L'énergie de Gibbs était déterminée aussi pour toutes les températures par l'équation fondamentale de la thermodynamique (Sivakumar et al. 2012)selon eq.10 :

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \qquad \text{(eq.10)}$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

On trace la courbe, l'enthalpie de Gibbs en fonction de la température, les résultats obtenus sont représentés dans la figure 10.

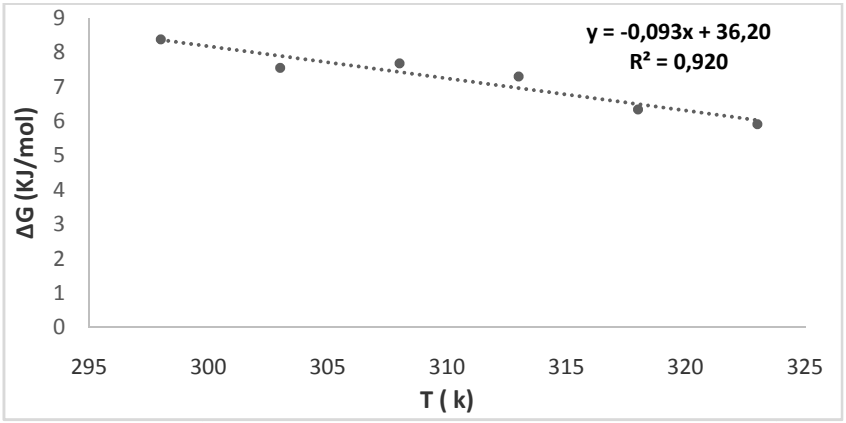


Fig 10. La variation de l'énergie de Gibbs ΔG en fonction de la température.

L'analogie de la pente présentée dans la figure 10 et l'équation $(eq.10)$ permet de déterminer les valeurs de ΔH et ΔS. Les résultats du calcul de ΔG sont accompagnés d'un signe positif, indiquant que la génération des radicaux $SO_4^{\cdot-}$ par l'activation thermique est non spontanée. Les valeurs de ΔG montrent que le degré de spontanéité diminue en augmentant la température imposée au processus.

Selon la valeur ΔH, la nature de la réaction de décomposition de persulfate par l'activation thermique peut être déduite. ΔH est estimé à $36{,}206\ KJ.mol^{-1}$ et cette valeur prouve que la réaction d'oxydation est de nature endothermique, considérant que la décomposition de persulfate en $SO_4^{\cdot-}$est globalement endothermique. ΔS est le paramètre thermodynamique à partir duquel les générations de radicaux orientés peuvent être déterminées à$93{,}4\ J.mol^{-1}.k^{-1}$. La valeur positive de ΔS indique que le degré de désordre a été augmenté et ainsi le contact de phase entre les réactifs a augmenté. Auparavant, Li et al. (2017) et Ahmadi et al. (2019) ont également trouvé des valeurs positives d'enthalpie et d'entropie.

Conclusion

La dégradation de l'AO10, en utilisant l'oxydation du PSK activée thermiquement, a été étudiée. L'influence de divers facteurs, à savoir la concentration initiale en AO10, la concentration de PSK, le pH initial de la solution et la température, sur l'efficacité de dégradation du colorant en question a été investiguée. Les résultats expérimentaux ont montré

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

que l'élimination de l'AO10 est significativement influencée par la concentration de PSK et la température.

L'étude cinétique a montré que la réaction de l'oxydation suit une cinétique de pseudo-premier ordre et que la constante apparente augmente avec la température. L'énergie d'activation a également été calculée, et la grande valeur trouvée ($E_a = 147{,}58\, KJ.\, mol^{-1} \geq 40\, KJ.mol^{-1}$) prouve que le processus d'oxydation est fortement dépendant de la température et donc la cinétique est contrôlée par la réaction chimique .Les résultats des paramètres thermodynamiques trouvés, dans cette étude, confirment que le processus d'oxydation est non spontané et endothermique. Par conséquent, on peut prédire que le persulfate, activé par la chaleur, est une méthode efficace pour obtenir une dégradation plus rapide du colorant dans le traitement des eaux usées industrielles contenant du colorant AO10.

Références :

Shuchi S B., Suhan Md B,. Humayun S. Bin, Haque M E., Shahinoor Md I. (2021), Heat-activated potassium persulfate treatment of Sudan Black B dye: Degradation kinetic and thermodynamic studies, Journal of Water Process Engineering **(39)** : 101690 .

Allegre C., Maisseu M., Charbit F., Moulin P. (2004), Coagulation–flocculation–decantation of dye house effluents: concentrated effluents, Journal of Hazardous Materials **116(1-2)**: 57–64.

Ramakrishna K.R., Viraraghavan T. (1997), Dye removal using low cost adsorbents, Water Science and Technology **36(2-3)**: 189-196.

Ahling B, Wiberger K. (1979), Incineration of Pesticides Containing Phosphorus. J. Environmental Quality **8(1)** : 12-13.

Papic S., Koprivanac N., Bozic A. L. C.(2000) Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, Coloration Technology **116(11)** : 352-358.

Gupta V K., Ali I., Saleh T A., Nayak A., Agarwal S.(2012) , Chemical treatment technologies for waste-water recycling—an overview, RSC Advances **2(16):**6380–6388.

Banat I M., Nigam P., Singh D., Marchant R.(1996), Microbial decolorization of textile dye containing effluents: a review, Bioresource Technology **58(3)**:217–227.

Kang S., Liao C., Po S. (2000), Decolorization of textile wastewater by photo-fenton oxidation technology, Chemosphere **41(8)**1287–1294.

Nidheesh P.V., Zhou M., Oturan M.A. (2018), An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes, Chemosphere **197:**210–227.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Luoa P C., Wua D , Ganb L. , Chenga X., Mac Q. , Tana F ., Gaoa J., Zhoua W., Wanga S., Zhanga F., Mad J. (2020),Oxidation of Congo red by thermally activated persulfate process: Kinetics and transformation, Separation and Purification Technology **244**: 116839 .

Olmez-Hanci T., Arslan-Alaton I. (2013), Comparison of sulfate and hydroxyl radical basedadvanced oxidation of phenol, Chemical Engineering Journal **224:**10–16.

Wacławek S., Lutze H V., Grübel K., Padil V.V., Černík M., Dionysiou D.D.(2017), Chemistry of persulfates in water and wastewater treatment: a review, Chemical Engineering Journal **330**:44–62.

Pulicharla R., Drouinaud R., Brar S.K., Drogui P., Proulx F., Verma M., Surampalli R.Y. (2018), Activation of persulfate by homogeneous and heterogeneous iron catalyst to degrade chlortetracycline in aqueous solution, Chemosphere **207:**543–551.

Shabanloo A., Salari M., Shabanloo N., Dehghani M.H., Pittman C.U., Mohan D. (2020),Heterogeneous persulfate activation by nano-sized Mn3O4 to degrade furfural from Waste water, Journal of Molecular Liquids **298:**112088.

Rahmani A.R., Shabanloo A., Fazlzadeh M., Poureshgh Y., Vanaeitabar M. (2019), Optimization of sonochemical decomposition of ciprofloxacin antibiotic in US/PS/ nZVI process by CCD-RSM method, Desalination and Water Treatment **145**: 300–308.

Wang Y., Liu Y., Wu B., Rui M., Liu J., Lu G. (2020), Comparison of toxicity induced by EDTA-Cu after UV/H_2O_2 and UV/persulfate treatment: species-specific and technology-dependent toxicity, Chemosphere **240:** 124942.

Shokoohi R., Bajalan S., Salari M., Shabanloo A. (2019), Thermochemical degradation of furfural by sulfate radicals in aqueous solution: optimization and synergistic effect studies, Environmental Science and Pollution Research **26**:8914–8927.

Rahmani A.R., Rezaeivahidian H., Almasi M., Shabanlo A., Almasi H. (2016), A comparative study on the removal of phenol from aqueous solutions by electro–Fenton and electro–persulfate processes using iron electrodes, Research on Chemical Intermediates **42**: 1441–1450.

Rahmani A.R., Shabanloo A., Fazlzadeh M., Poureshgh Y., Rezaeivahidian H. (2017), Degradation of Acid Blue 113 in aqueous solutions by the electrochemical advanced oxidation in the presence of persulfate, Desalination and Water Treatment **59**: 202–209.

Zhu C., Zhu F., Liu C., Chen N., Zhou D., Fang G., Gao J.(2018), Reductive hexachloroethane degradation by S2O8·−with thermal activation of persulfate under anaerobic conditions, Environmental Science Technology **52**: 8548–8557.

Lounis M., E.Samar M., Hamdaoui O. (2015), Sono-electrochemical degradation of Orange G in pure water, natural water, and seawater: effect of operating parameters, Desalination and Water Treatment **57**: 22533-22542.

Burgot G., Burgot J-L.(2011), Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications : méthodes chromatographiques, électrophorèses, méthodes spectrales et méthodes thermiques, French : 3ème édition, p.227.

Liang C., Su H-W.(2009) Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. Industrial & Engineering Chemistry Research **48**:5558-5562.

Ji, Y., Dong,C.,Kong,D.,Lu,J.,Zhou,Q.(2015), Heat-activated persulfate oxidation of atrazine: Implications for remediation of groundwater contaminated by herbicides, Chemical Engineering Journal **263**: 45-54.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Patil N.N., Shukla S.R. (2015), Degradation of Reactive Yellow 145 dye by persulfate using microwave and conventional heating, Journal of Water Process Engineering **7**: 314–327.

Rahmani A.R., Rezaeivahidian H., Almasi M., Shabanlo A., Almasi H. (2015), A comparative study on the removal of phenol from aqueous solutions by electro – Fenton and electro – persulfate processes using iron electrodes, Research on Chemical Intermediates **42**: 1441–1450.

Luo Q.(2013), Oxidative treatment of aqueous monochlorobenzene with thermally-activated persulfate, Frontiers of Environmental Science & Engineering **8** : 188–194.

Gao Y-q., Gao N-y., Deng Y., Yin D-q., Zhang Y-s., Rong W-l., Zhou S-d. (2014), Heat-activated persulfate oxidation of sulfamethoxazole in water, Desalination and Water Treatment **56**: 2225–2233.

Suhan M.B.K., Shuchi S.B., Anis A., Haque Z., Islam M.S. (2020), Comparative degradation study of remazol black B dye using electro-coagulation and electro-Fenton process: Kinetics and cost analysis, Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management **14**:100335.

Ahmadi M., Behin J., Mahnam A.R. (2013),Kinetics and thermodynamic of peroxydisulfate oxidation of Reactive Yellow 84, Journal of Saudi Chemical Society **20**:644-650.

Weng C.H., Tao H. (2018), Highly efficient persulfate oxidation process activated with Fe0 aggregate for decolorization of reactive azo dye Remazol Golden Yellow, Arabian Journal of Chemistry **11**: 1292–1300.

Hashemian S. (2013),Fenton-like oxidation of malachite green solutions, Chemistry, Physics, and Biology of Water . ID 809318.

Li Y.T., Yue D., Wang B., Ren H.-Y. (2017), Degradation of MDEA in aqueous solution in the thermally activated persulfate system, Environmental Technology **38**:730-736.

Sivakumar, P., Parthiban, K. S., Sivakumar, P., Vinoba, M., Renganathan, S.(2012), Optimization of Extraction Process and Kinetics of Sterculia foetida Seed Oil and Its Process Augmentation for Biodiesel Production. Industrial & Engineering Chemistry Research **(51**: 8992−8998.

Ahmadi S., Igwegbe C.A., Rahdar S. (2019), The application of thermally activated persulfate for degradation of Acid Blue 92 in aqueous solution, International Journal of Industrial Chemistry **(3)**:249–260.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

INVESTIGATION NUMERIQUE DE L'INTERACTION ENTRE DEUX JETS RONDS CHAUFFES DE DIAMETRES INEGAUX

Samira Louaifi Hamaili
USTHB, Laboratoire de mécanique des Fluides Théorique et Appliqué, BP 32 El alia, 16111, Alger, Algérie, samira_louaifi@yahoo.fr,

A. Mataoui
USTHB, Laboratoire de mécanique des Fluides Théorique et Appliqué, BP 32 El alia, 16111, Alger, Algérie, amataoui@gmail.com

M. Aksouh
USTHB, Laboratoire de mécanique des Fluides Théorique et Appliqué, BP 32 El alia, 16111, Alger, Algérie

Résumé:
L'interaction entre deux jets circulaires parallèles en régime turbulent est étudiée numériquement à travers une description dynamique et thermique de l'écoulement résultant. La compréhension des mécanismes de ce type d'interaction permet de déduire les configurations qui pourrait produire un mélange optimal, la réduction des gaz d'échappement et pollution sonore. Les équations moyennées de conservation de quantité de mouvement et de l'énergie nécessitent des modèles de turbulence de fermeture. La validation a montré que les modèles de turbulence k-ε réalisable et le modèle RSM sont recommandés. Le maillage en configuration tridimensionnelle est non uniforme et raffiné autour des buses d'éjection afin d'assurer une meilleure résolution des zones à fort gradient. L'influence du rapport de vitesse λ des deux jets sur la position du point de confluence, le taux d'épanouissement et le coefficient de décroissance de la vitesse dans la région pleinement développée est étudiée. La diminution du taux d'espacement permet d'accélérer le mélange et atténuer la déflection du jet principal. A travers cette étude le point d'échange thermique maximal a été localisé pour un rapport des vitesses donné et pour différents rapport de températures des deux jets. En plus, nous constatons que le rapport des vitesses affecte la distribution de la température notamment son taux d'épanouissement thermique. Cette étude nous a permis de proposer des corrélations pour prédire le couplage des rapports de vitesses et de températures des deux jets.
Mot clés: mélange, confluence, transfert de chaleur, turbulence**.**

Introduction:

Les jets libres ont été très étudiés en raison de leurs multiples applications industrielles et environnementales. Entre autres, nous pouvons citer ceux de (Corrsin et Uberoi, 1949), (Wygnanski et Fielder, 1969), (Rodi 1975). Afin d'améliorer leurs efficacité l'application des jets multiples a fait l'objet d'un nombre considérable d'études (Tanaka, 1974, Elbanna H, Sabbagh,1987). Cette configuration est rencontrée dans plusieurs applications industrielles tels que: les systèmes de refroidissement, la combustion et dispersion des polluants. La majorité des auteurs ont étudié exclusivement des jets identiques tels que (Yin Zho Quin et al. 2007) qui ont examiné expérimentalement le cas de deux jets identiques et qui ont montré qu'ils s'attirent davantage lorsque le nombre de Reynolds augmente, conduisant à une augmentation de l'énergie cinétique turbulente. (Zheng Xie et al. 2016) ont étudié numériquement et expérimentalement l'interaction de deux jets ronds parallèles en mesurant le champ de vitesse et de pression. Leur objectif est de prédire les positions du point de

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

mélange (début de l'interaction) et du point combiné entre les jets. Une autre étude expérimentale basée sur l'anémométrie Laser (LDA) a été effectuée par (Panidis et al. 2008) pour le cas de deux jets différents. A partir des facteurs de dissymétrie et d'aplatissement du champ de vitesse, ils ont montré que l'effet de jet secondaire sur le jet primaire à 20D est dominant ainsi qu'au au-delà de 30D où les deux jets se combinent pour former un seul jet.
L'objectif du présent travail est de contribuer à l'étude de l'interaction entre le jet principal et le jet secondaire, issues de différents diamètres et différentes températures, afin d'analyser c l'effet du rapport des vitesses et du rapport de température sur la structure de l'écoulement résultant après le mélange. Une simulation numérique 3D est réalisée par la méthode des, volumes finis.

2. Mise en équations

L'écoulement étudié est pleinement turbulent et le fluide est newtonien à propriétés physiques constantes. La configuration considérée consiste en deux jets ronds alignés, les centres des buses étant séparés d'une distance de 7.5D. Les paramètres géométriques régissant le problème sont illustrés dans la (Fig. 1).

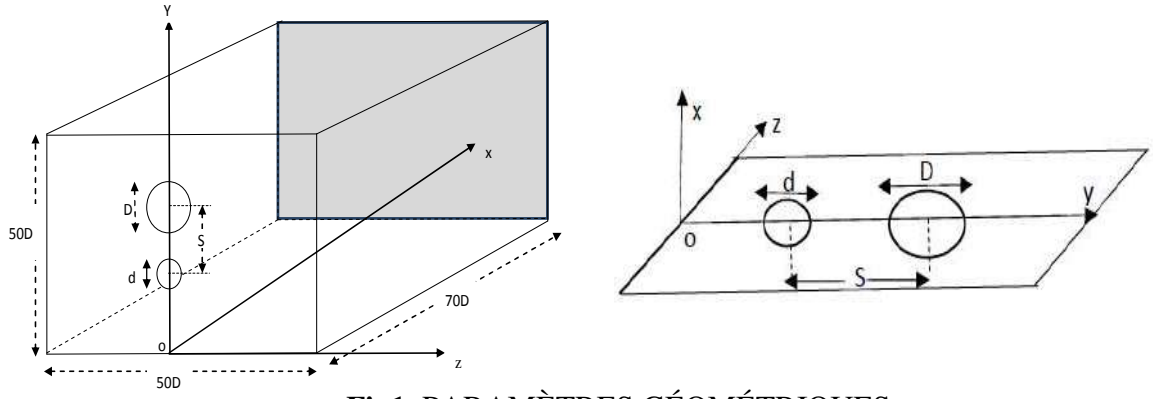


Fig1. PARAMÈTRES GÉOMÉTRIQUES.

Ce type d'interaction est caractérisé par un écoulement tridimensionnel, incompressible, turbulent et stationnaire en moyenne. Les équations moyennées de conservation s'écrivent comme suit :

$$\frac{\partial U_i}{\partial x_i} = 0 \tag{1}$$

$$\rho U_j \frac{\partial U_i}{\partial x_j} = -\frac{\partial P}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\mu \frac{\partial U_i}{\partial x_j} - \rho \overline{u_i u_j} \right) \tag{2}$$

$$\rho U_i \frac{\partial T}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{\mu}{p_r} \frac{\partial T}{\partial x_i} - \rho \overline{u_i \theta} \right) \tag{3}$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Le terme $\overline{u_i u_j}$ exprime les tensions turbulentes appelées tensions de Reynolds. Le terme $\overline{u_j \theta}$ traduit l'influence du champ dynamique sur le champ thermique fluctuant, qui est appelé 'flux thermique turbulent '. Pour les relier à l'écoulement moyen, on a recours au concept de Boussinesq qui permet de les exprimer en fonction des gradients de vitesses moyennes. La fermeture de système d'équation précèdent nécessite l'utilisation d'un modèle de turbulence, nous avons opté le modèles k-ε réalisable. Ce modèle est basé sur le travail de (Shih et al 1995). Les équations de transport de k et ε sont comme suit :

L'équation de transport de l'énergie cinétique turbulent *k* :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k)+\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho k U_j)=\frac{\partial}{\partial x_i}\left[\left(\mu+\frac{\mu_t}{\sigma_k}\right)\frac{\partial k}{\partial x_j}\right]+P_k-\rho\varepsilon \quad (4)$$

L'équation de transport de taux de dissipation ε:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho\varepsilon)+\frac{\partial}{\partial x_j}(\rho\varepsilon U_j)=\frac{\partial}{\partial x_j}\left[\left(\mu+\frac{\mu_t}{\sigma_\varepsilon}\right)\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}\right]+\rho C_1 S\,\varepsilon-\rho C_2\frac{\varepsilon^2}{k+\sqrt{\upsilon\varepsilon}} \quad (5)$$

Où :

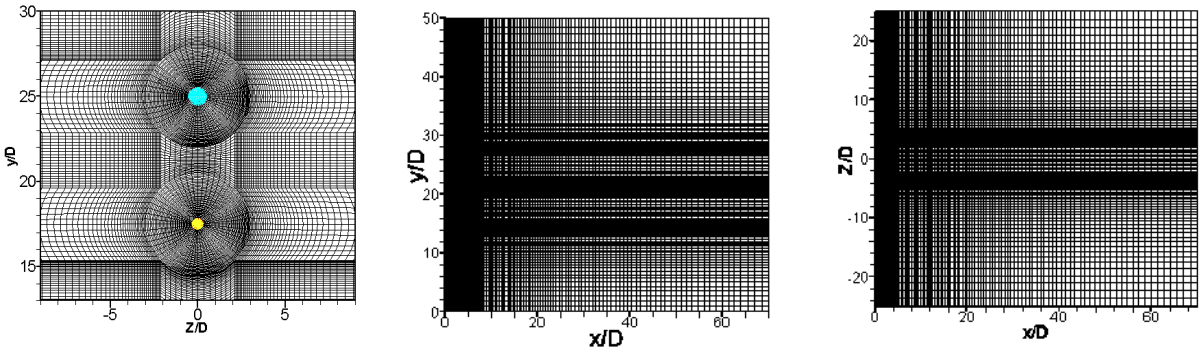
P_k est la production d'énergie par l'effet du gradient de vitesse moyenne, définie par :

$$P_k=-\overline{u_i u_j}\left[\frac{\partial U_i}{\partial x_j}\right]$$

Méthode numérique

Les équations en 3D ont été résolues par la méthode des volumes finis (Patankar, 1980) qui est utilisée par le code l'ASNYS 14.0.

Les termes de convection diffusion sont approchés à l'aide d'un schéma Quick. Le couplage vitesse pression est résolu grâce à l'algorithme SIMPLER, qui permet à la convergence la satisfaction de l'équation de continuité. Pour le maillage utilisé est obtenu suite à plusieurs tests. Une grille de 2575680 cellules élémentaires a permis une bonne convergence. Il s'agit d'un maillage hexaédrique non uniforme, serré surtout à la sortie des buses et relâché près de la sortie (Fig. 2).



(A) (B) (C)

FIG2. GRILLE DU MAILLAGE
(A)PLAN (YZ); (B) PLAN (YX); (C) PLAN (ZX)

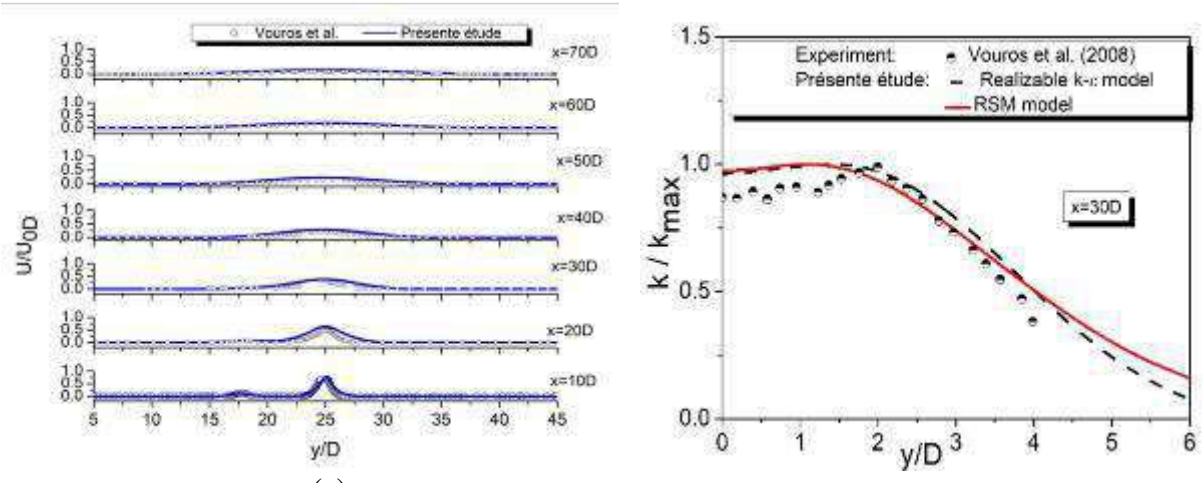
Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

3. Résultats et discussion

3.1 Champs dynamique

Cette étude considère plusieurs rapports de vitesse λ et plusieurs rapports de température λ_T. Les deux jets sont ronds et inégaux de diamètres D = 1cm et d = 0,6 cm, parallèles et s = 7,5cm la distance séparent les deux jets. Pour l'étude thermique, le jet principal est chauffé à T_{0D} = 350K et pour le jet froid sa température varie de la température ambiante (T_{0d} = Ta = 300 K) à la température du jet principal, $0.85 \leq \lambda_T = \frac{T_{0d}}{T_{0D}} \leq 1.0$

La(Fig. 3(a)) illustre une validation de la méthode numérique à travers les profils radiaux de la vitesse longitudinale adimensionnée à travers les sections x/D=10,20, 30, 40, 50, 60, 70. Ces évolutions sont présentées pour le rapport de vitesse donné par $\lambda = \frac{U_{0d}}{U_{0D}}$. Cette figure confirme une bonne concordance des résultats obtenus par le modèle de turbulence k-ε réalisable et les valeurs expérimentales (Vouros,2003). La (Fig. 3(b)) représente l'évolution de l'énergie turbulente à une section égale à trente fois le diamètre du grand jet. Elle regroupe les résultats obtenus par le modèle *k- ε* Réalisable, RSM et les résultats expérimentaux de (Vouros et al. 2003,2008). L'allure globale des profils numériques est similaire à celle des profils expérimentaux. Les grandeurs numériques atteignent également leurs valeurs optimales pour la même valeur de y relative à la section transversale correspondante. Cependant, nous remarquons que les deux modèles surestiment le maximum de l'énergie turbulente d'environ 10%.



(a) (b)

FIG3.VALIDATION DES MODÈLES DE TURBULENCE

3.1.1. Effet du jet secondaire sur le jet principal

La (Fig.4) met en évidence l'interaction entre les deux jets pour le rapport de vitesse λ égal 1. Les profils ont été représentés pour différentes sections transversales suivant l'axe des x. En effet, trois régions sont mises en évidence, à savoir :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

- la région de convergence qui est caractérisée par les deux pics distincts.
- La région de fusion dans laquelle le jet secondaire s'approche de l'axe de médian jusqu'à l'apparition d'un seul maxima. Les deux jets forment ainsi un seul jet à partir de x≥40D.
- Au-delà, se forme la dernière région dite région de combinaison, où on remarque tout d'abord que les profils sont similaires quelle que soit le rapport de vitesse et quelle que soit la position axiale des profils. Les petites asymétries par rapport à l'axe central du jet principal sont dues à la déviation du jet secondaire par effet Coanda

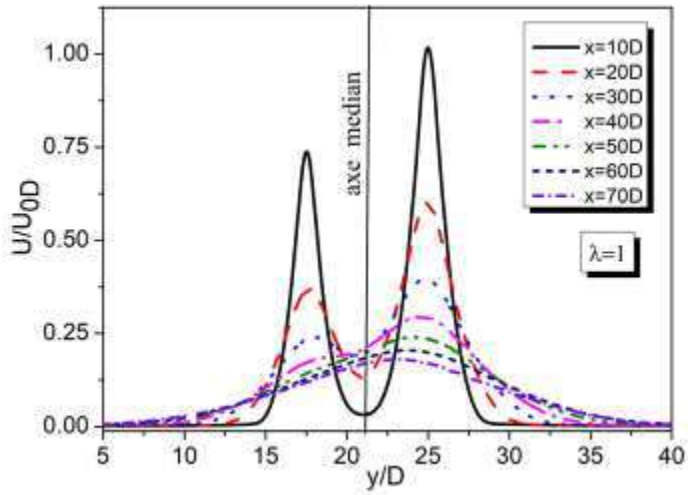


FIG4. PROFILS TRANSVERSAUX DE LA VITESSE LONGITUDINALE POURΛ=1, SUIVANT DIFFÉRENTES SECTIONS RE_D = 15384 ET RE_D=25641

Les (Fig. 5 (a) et (b)) illustrent les distributions de la vitesse longitudinale pour plusieurs rapports de vitesse, à travers différentes sections. De la sortie des buses jusqu'à x=10D, on observe deux pics distincts, centré sur l'axe du chaque jet pour tous les rapports des vitesses. En aval de cette région, l'interaction mutuelle entre les jets s'amplifie de plus en plus, le pic du jet secondaire s'est déplacé vers le jet fort en le déviant de sa trajectoire. Ce qui peut être attribué à l'asymétrie de l'entraînement de l'air par le mouvement latéral, Nous remarquons aussi que pour les faibles valeurs de λ, le jet secondaire est complètement absorbé par le jet principal à partir de x=30D. Pour $\lambda > 0.5$ nous constatons que les deux jets continuent à s'interagir mutuellement, sur la figure (c) montre que la position de la vitesse maximale est décalée de l'axe géométrique du jet principal. Ce décalage provoque une asymétrie des profils due à l'augmentation du taux d'entraînement produisant ainsi un épanouissement de profil avec une augmentation de l'amplitude de la vitesse longitudinale dans la région pleinement développée due è une forte interaction entre les jets.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

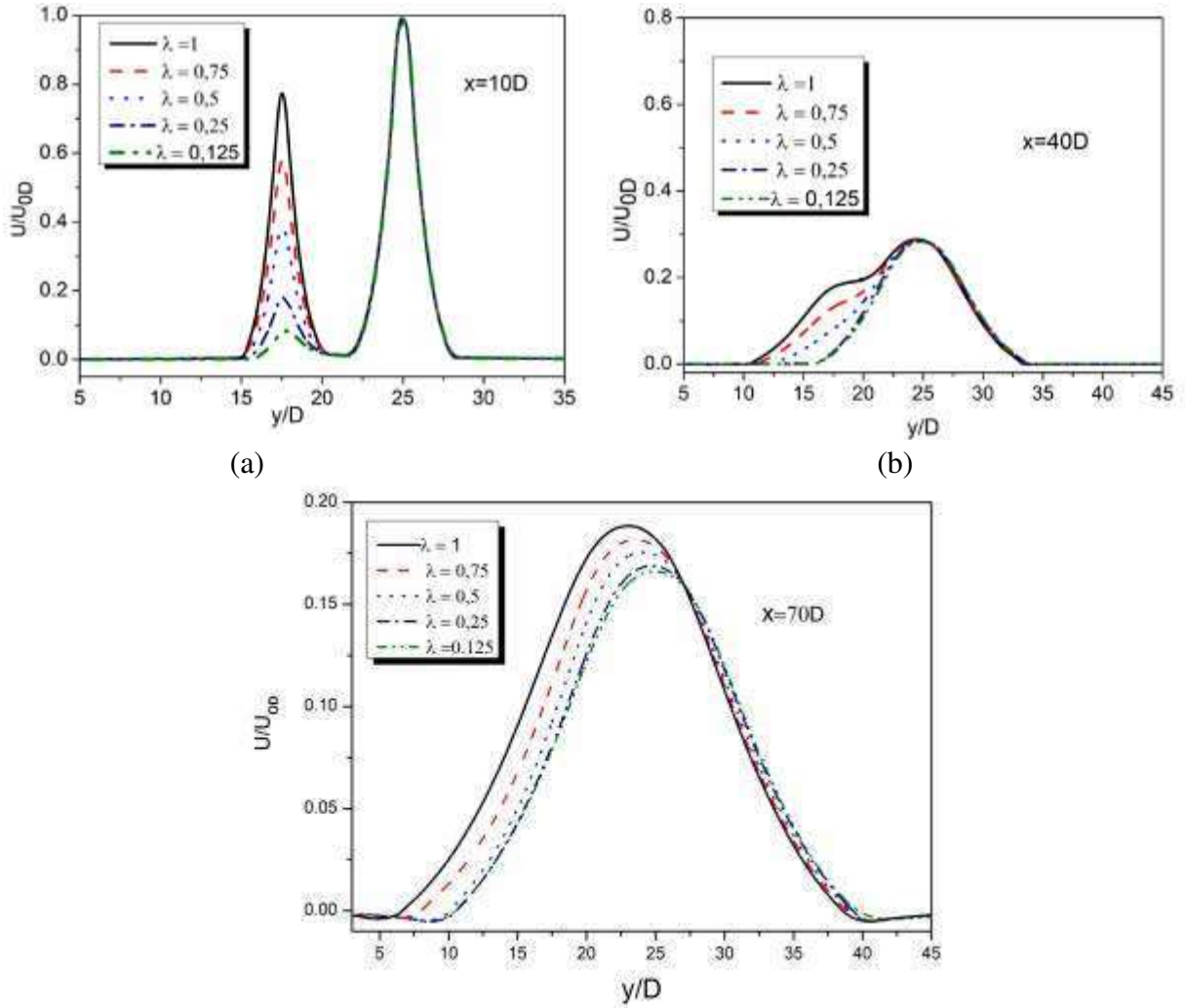
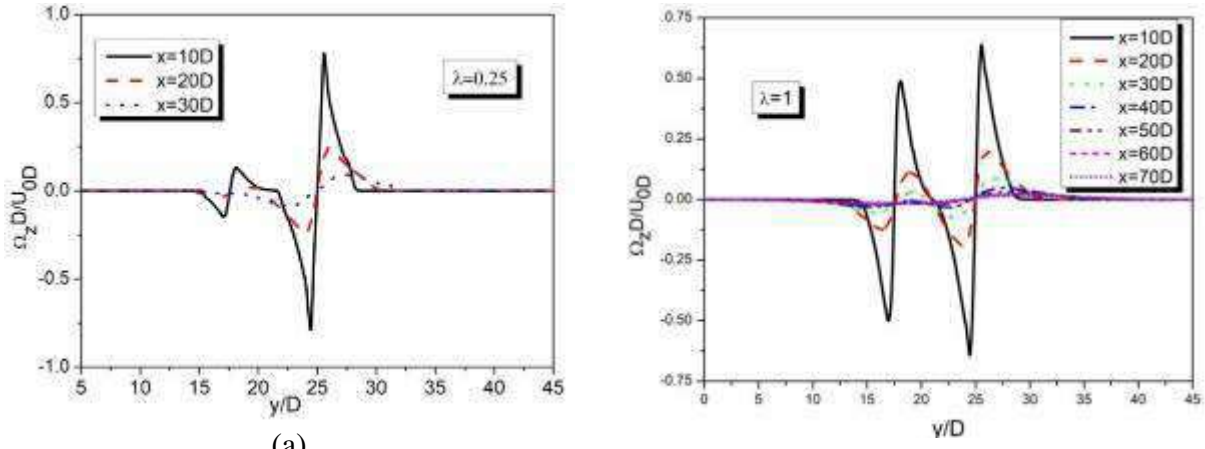


FIG5. PROFILS TRANSVERSAUX DE LA VITESSE LONGITUDINALE À DIFFÉRENTES SECTIONS

La (Fig. 6) illustre l'évolution transversale de la composante azimutale de la vorticité moyenne pour différentes valeurs du rapport des vitesses. Du fait de l'attraction des deux jets et de l'entraînement du fluide environnant, les particules fluides dans la région interne et externe des jets tournent dans des sens opposés. Les valeurs positives et négatives de Ω_z correspondent respectivement, à la rotation du fluide dans le sens antihoraire et le sens horaire. L'axe central de chaque jet représente la frontière où se produit le changement du sens de rotation du fluide. Sur l'axe transversal, on observe en aval des mouvements correspondant à des allées périodiques de sillage. La norme de Ω_z diminue avec l'augmentation de la distance en aval et augmente avec l'accroissement de λ croît (Fig. 6 (a),(b)).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)



(a) (b)

FIG6. PROFILS TRANSVERSAUX DE LA COMPOSANTE AZIMUTALE DE LA VORTICITÉ POUR
(a) λ=0.25 ET (B) λ=1

3.1.2. Effet du jet principal sur le jet secondaire

Le but de cette partie est d'examiner l'influence du rapport de vitesse sur le jet secondaire. Nous avons défini le rapport de vitesse par : $\lambda = \frac{U_{0d}}{U_{0D}}$ .Pour cela, nous avons fixé la valeur de la vitesse du jet secondaire et on fait varier la vitesse du grand jet.

Les (Fig.7 (a), (b) et (c)) représentent les évolutions de la vitesse longitudinale moyenne, qui montrent pour une distance x≤10D la présence deux maximas bien distincts qui traduisent la fin de la région de convergence . A partir de x=20D, les profils de la composante de la vitesse moyenne longitudinale s'élargissent, particulièrement pour λ= 0.5 avec un déplacement des maximas de la vitesse vers le jet principal. En x=30D, nous remarquons que l'influence du rapport de vitesse est significative pour les faibles valeursλ, le jet secondaire est complètement aspiré par le jet principal à la fin de la région de fusion. Nous pouvons conclure que pour une distance x ≥ 30D, les deux jets se rapprochent et se comportent comme un jet simple pour toutes les valeurs du rapport des vitesses.

Les (Fig. 8 (a)-(b) et (c)) représentent les évolutions de l'énergie cinétique turbulente en fonction de y rapporté au diamètre de la buse du jet principal. Globalement ces figures montrent que l'énergie du jet secondaire est négligeable par rapport à celle du jet principal, du fait qu'on a considéré une gamme de valeurs assez faibles. Par conséquent le jet secondaire n'est pas influencé par le jet principal.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

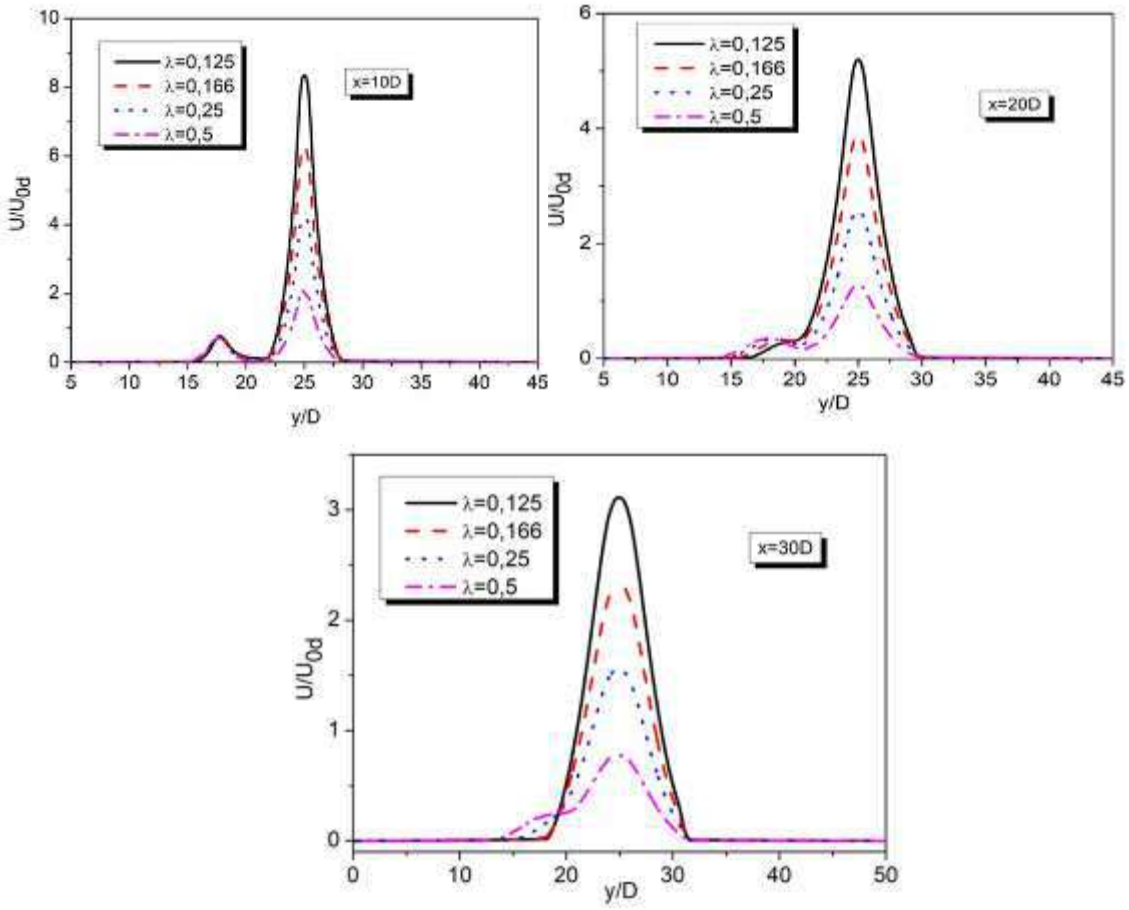
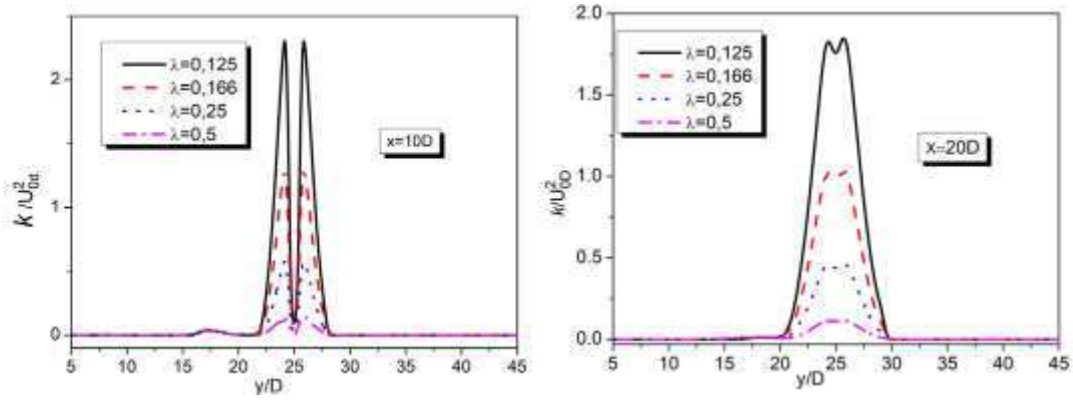
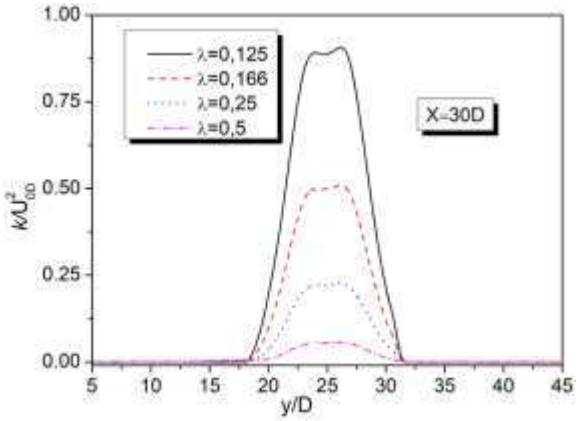


FIG7. EVOLUTION DE LA VITESSE LONGITUDINALE MOYENNE SUIVANT DIFFÉRENTES SECTIONS



(a) (b)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)



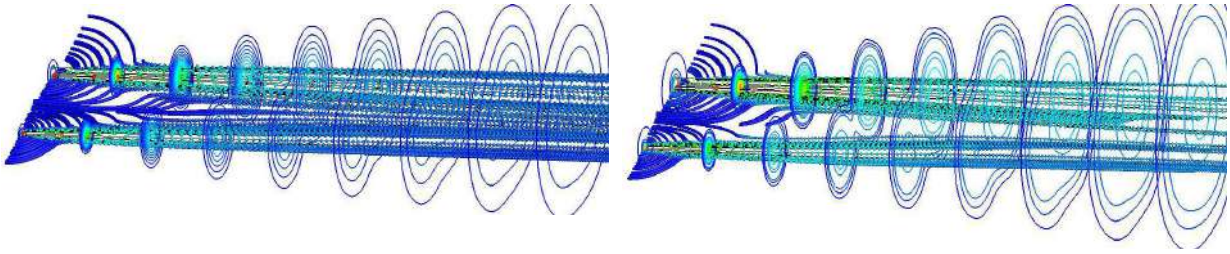
(c)

FIG8. EVOLUTION DE L'ÉNERGIE CINÉTIQUE TURBULENTE

3.1.3 Structure de l'écoulement

Les contours de la vitesse et les trajectoires des particules prédits par le modèle k-ε Réalisable sont illustrés sur les (Fig. 9 (a), (b),et (c)).Ces figures permettent de décrire la structure de l'écoulement en 3D produit par l'interaction des deux jets. Ces contours montrent que la composante de la vitesse longitudinale est toujours positive, ce qui justifie l'absence de zone de recirculation. Contrairement aux cas des configurations de jets plans qui induisent des zones de recirculation (Nouali et Mataoui, 2014 Wang et al. 2015). Ces contours mettent en évidence l'interaction entre les deux jets et la courbure importante du jet secondaire vers le plus principal, en raison de l'effet Coanda où un gradient de pression favorable est produit. À partir de ces contours, nous remarquons que les deux jets se rejoignent au niveau d'un point appelé, le point de confluence. Les coordonnées de ce point sont déduites pour chaque rapport de vitesse et confirment qu'ils ont la même ordonnée y pour chaque λ. Nous observons également que pour de faibles vitesses du jet secondaire, sa déviation est plus importante vers le jet principal.

La (Fig. 10) illustre les évolutions de nombre de Reynolds du jet principal en fonction du point de confluence pour trois valeurs du nombre de Reynolds de jet secondaire (Re_d = 12330, 8220 et 4110). Nous remarquons que pour chaque nombre de Reynolds Re_d, les trois évolutions sont similaires. Pour un même Re_D, le point de confluence s'éloigne en aval lorsque le nombre Re_d augmente d'une part. D'autre part pour un nombre de Re_d donné ce point se déplace en aval quand le nombre de Reynolds du grand jet diminue.



λ=1 (a) λ=0.75 (b)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

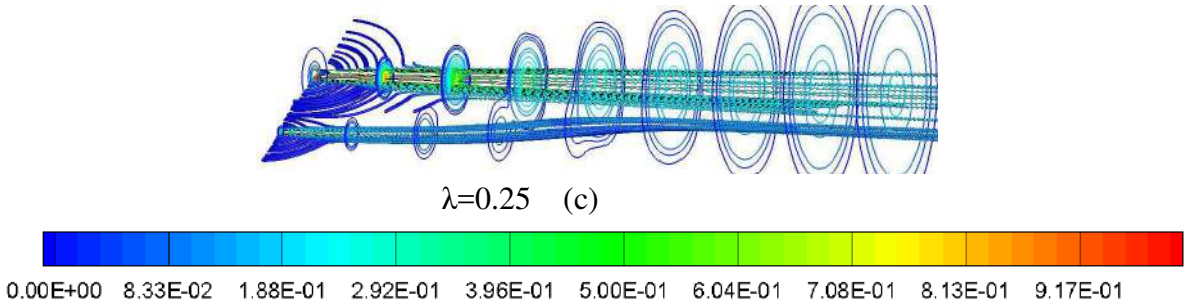


FIG9. TRAJECTOIRES DES PARTICULES DES JETS EN INTERACTION, ET LES CONTOURS DE MAGNITUDE DE LA VITESSE

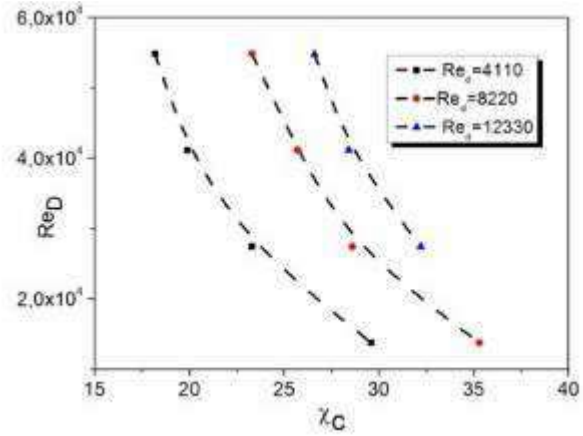


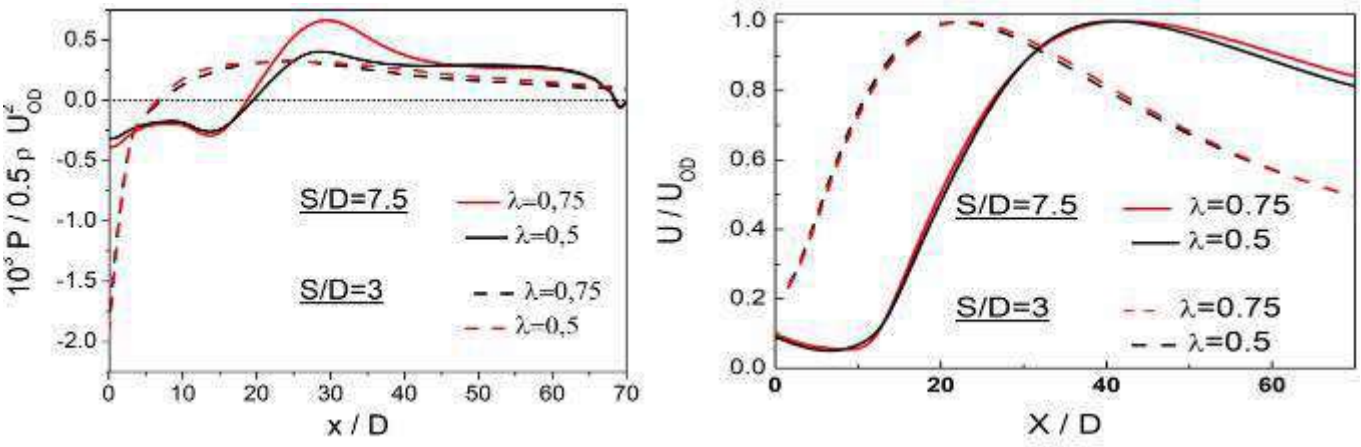
FIG10. ÉVOLUTION DU NOMBRE DE REYNOLDS DU JET PRINCIPAL EN FONCTION DE L'ABSCISSE DU POINT DE CONFLUENCE

3.1.4. Effet de taux d'espacement sur l'écoulement

L'influence du taux d'espacement et du rapport de vitesse sur l'écoulement est traduite par les évolutions de la pression statique et la vitesse longitudinale le long de l'axe de symétrie (Fig.11(a) et (b)). Dans la zone de convergence, le fluide environnant est entraîné par les deux jets, générant une zone de pression négative due à l'effet Coanda. Puis, la pression augmente progressivement pour atteindre une valeur maximale au point de confluence, où les deux jets sont complètement combinés pour former un seul jet. L'analyse de la (Fig. 11) montre que l'effet de λ est moins important que celui de s. Les valeurs maximales de la pression correspondent au point de confluence, dépendent plus de S que λ. En effet pour un taux d'espacement S/D=3 les courbes se superposent pour les différentes valeurs du rapport de vitesse. Par contre dans le cas S/D =7.5 la dépendance est significative. La (Fig. 11) confirme donc clairement que l'espacement S entre les buses influe sur la position longitudinale du point confluent. . Les résultats ont montré que pour un rapport de vitesse λ = 0,75 et λ = 0,5, l'augmentation de l'espacement des jets S, s'accompagne d'un déplacement du point confluence et du point de combinaison est localisé en aval suivant la direction longitudinale. Ceci confirme qu'après une certaine distance de la sortie des jets, le jet secondaire commence à se fusionner avec le jet principal et que cette distance augmente avec le taux d'espacement.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

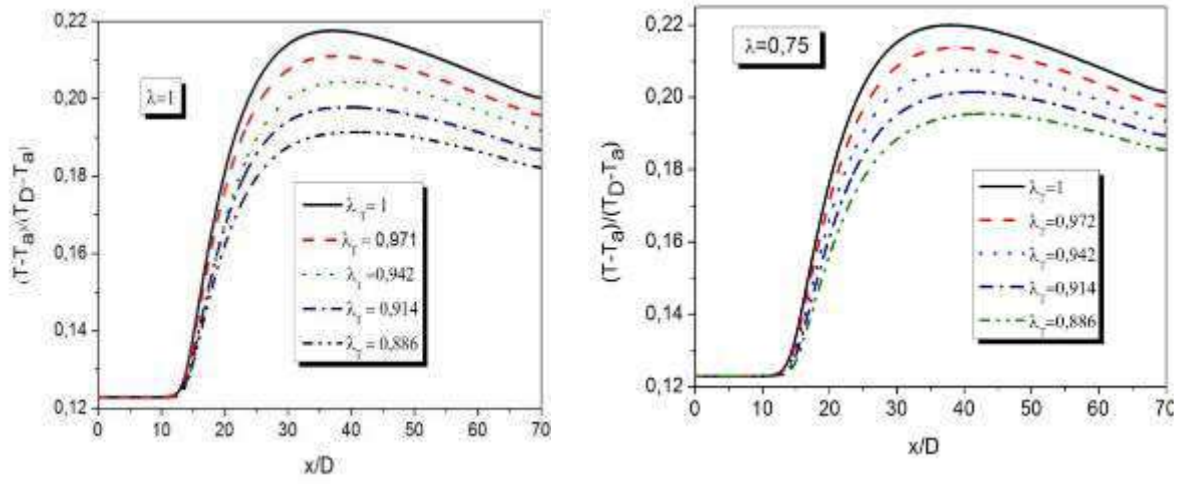


(a) (b)

FIG11. ÉVOLUTION AXIALE LE LONG DE L'AXE DE SYMÉTRIE
(a) PRESSION ADIMENSIONNELLE.
(b) VITESSE LONGITUDINALE. (LOUAIFI-HAMAILI ET MATAOUI(2019))

3.2. Champ thermique

L'effet du rapport de température λ_T est mis en évidence par l'évolution centrale de la température le long de la ligne médiane du plan de symétrie pour plusieurs valeurs de λ_T(Fig. 12). Ces courbes montrent que l'effet de l'échange de température entre les deux jets est particulièrement important dans la région fusion et combinée. Cependant, à partir de la zone de mélange (30D≤x≤40D), le maximum de température est atteint, ce maximum augmente avec l'accroissement de λ_T. Nous observons que pour le rapport de vitesse λ=0.25, le maximum de transfert de chaleur entre le jet froid et le jet chaud se situe bien en amont de cette zone due au fait que la confluence des deux jets est déjà achevée.



Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

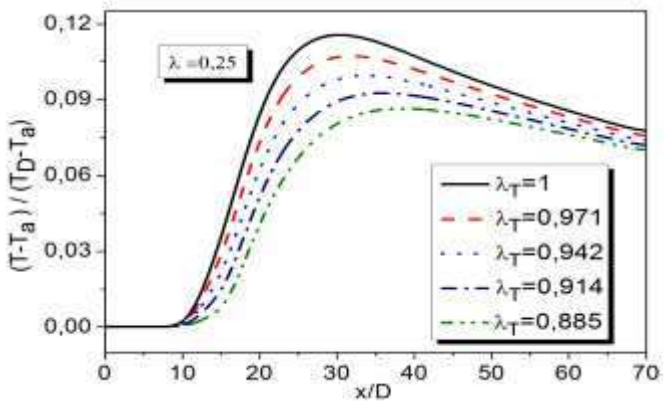


FIG12. EVOLUTION LONGITUDINALE DE LA TEMPÉRATURE λ=1;λ=0.75 et λ=0.25

Évolution de la température dans la zone pleinement développée

D'après plusieurs auteurs, la distribution de la température suivant la direction radiale du jet est similaire à celle de la vitesse dans la même direction. La (Fig.13) montre à titre de comparaison les profils adimensionnels de la température moyenne et de la vitesse moyenne pour la même section *x=70D*. On peut ainsi voir clairement que la distribution de la température suivant une section radiale du jet est aussi une fonction Gaussienne de la forme :

$$\frac{\theta}{\theta_{max}} = \exp\left(-0.693\left(y/y_{0.5T}\right)^2\right) \quad (6)$$

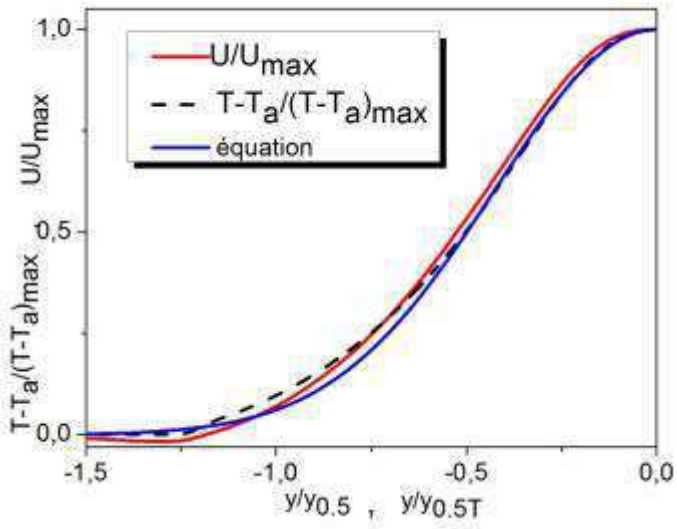


FIG13. PROFILS DE VITESSE ET DE TEMPÉRATURE ; x/D = 70, λ=1 et λ_T=1

Sur la (Fig.14) nous présentons la distribution de la température pour un rapport de température égal 1 pour plusieurs valeurs de vitesseλ. L'analyse de cette figure montre que l'accroissement du rapport de vitesse conduit à une augmentation du transfert de chaleur. Cette évolution est tout à fait prévisible puisqu'une augmentation de la vitesse entraine systématiquement un accroissement du transfert de chaleur par convection forcée .Un décalage des maximas de température du jet principal est bien visible, et que le profil de la température devient asymétrique.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

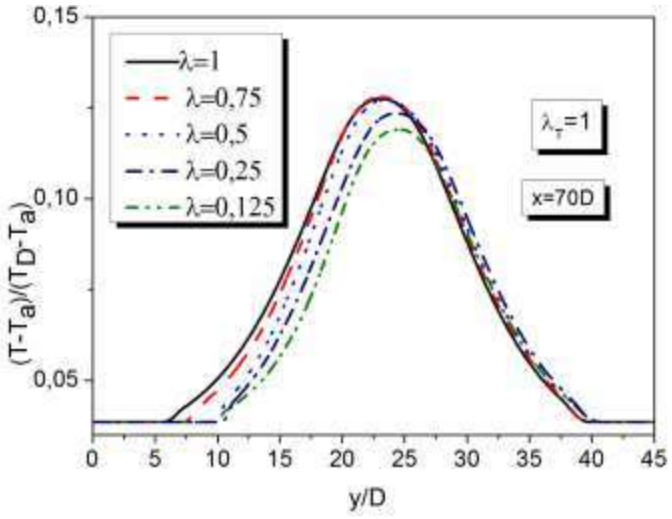
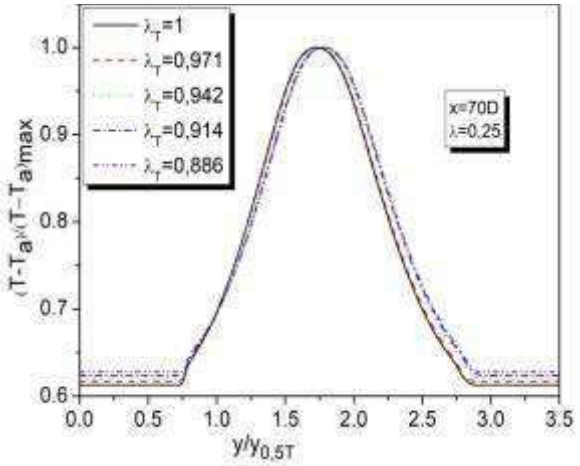
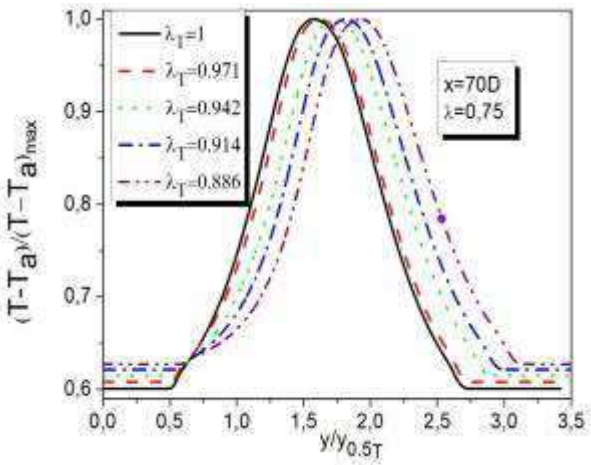


FIG14.: INFLUENCE DU RAPPORT DE VITESSE SUR LA DISTRIBUTION DE LA TEMPÉRATURE DANS LA RÉGION D'AUTOSIMILARITÉ POUR λ_T=1

La (Fig.15) illustre les profils de la température moyenne, pour un rapport des vitesses λ=0.25, 0.75, et 1 dans la zone d'autosimilarité pout différent rapport de température λ_T. Nous remarquons que ces profils ont une distribution pratiquement Gaussienne comme les profils de vitesse. Une inversion de température à $y/y_{0.5}$=1 ($y_{0.5}$ est la largeur du jet résultant de l'interaction, qui correspond à la moitié de la valeur maximale de la température sur l'axe d'écoulement) est mise en évidence en raison de l'échange de chaleur entre le fluide chaud et froid.





Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

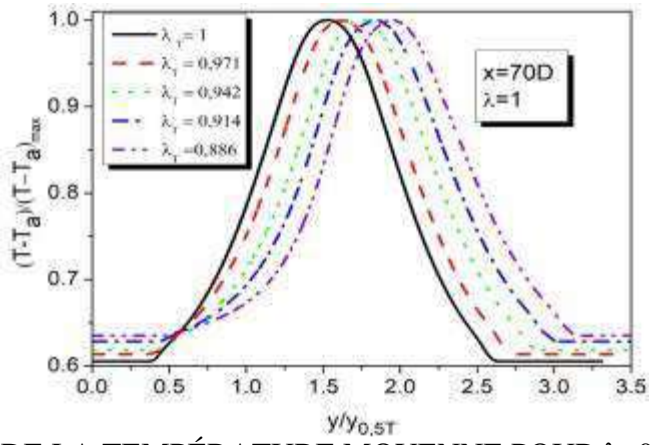


FIG15. PROFILS DE LA TEMPÉRATURE MOYENNE POUR λ=0.25;λ=0.75 et λ=1

La (Fig.16) montre que la position de la température maximale du jet (y_{Tmax}) varie linéairement avec le rapport des vitesses λ, pourλ_T compris entre 0,88 et 1 et 0,25≤λ≤1.
La pente de cette droite décroit lorsque le rapport de vitesse diminue. y_{Tmax} est corrélé à partir des rapports des vitesses et de température comme suit:

$$\frac{y_{T\max}}{y_{1/2}} = (1,23+4,089\ \lambda + (0,54-4,337\ \lambda)\ \lambda_T$$

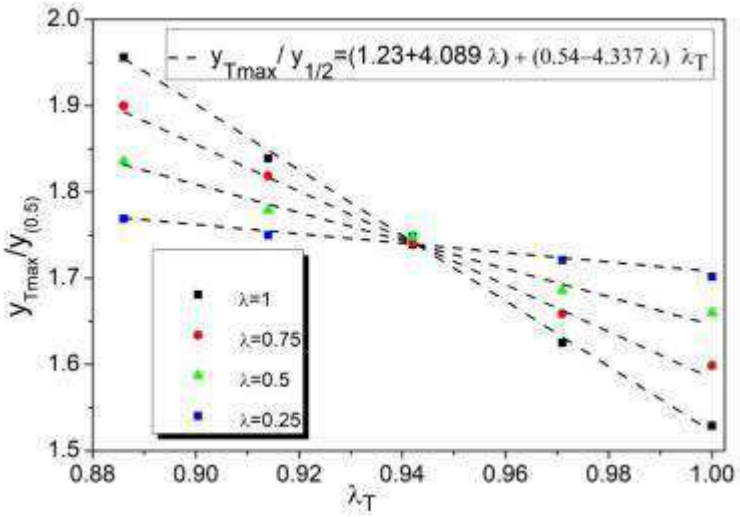
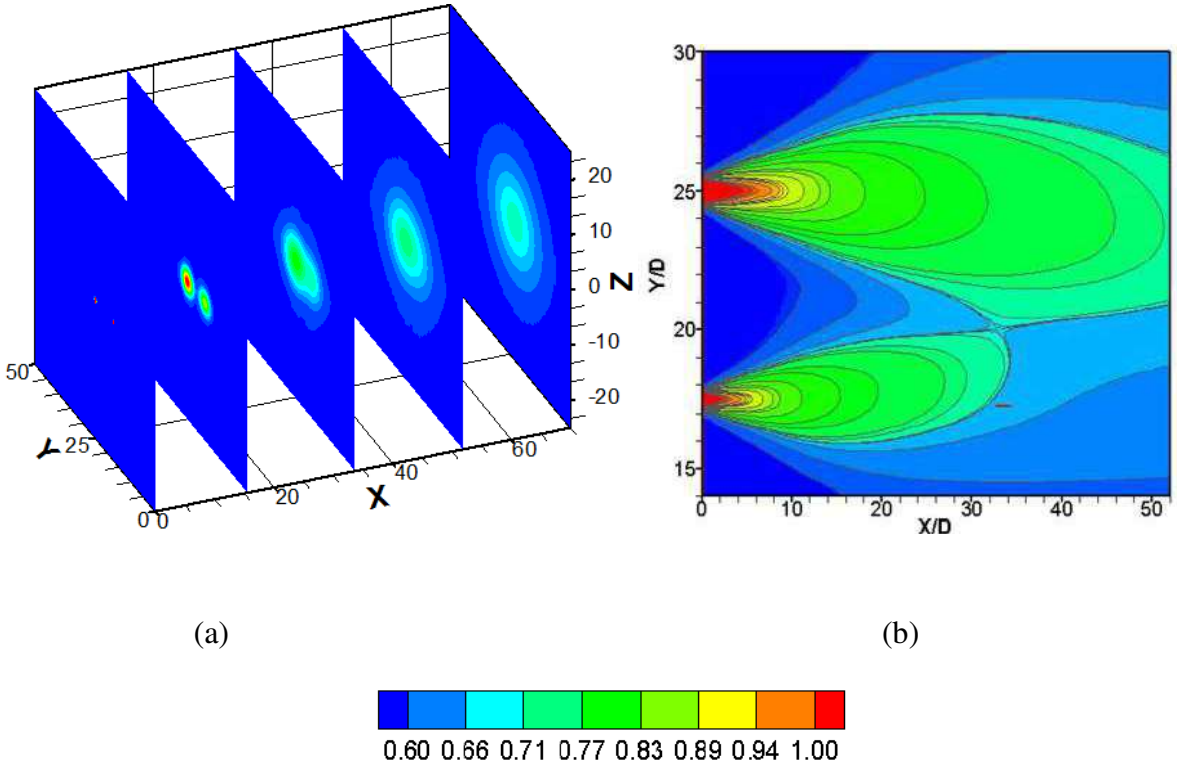


FIG16. POSITION DES MAXIMA DE TEMPÉRATURE.

La (Fig.17) représente les iso-valeurs de la température longitudinale, nous remarquons une déviation des deux jets en un point appelé le point de confluence et que l'effet du champ de température de jet principal prédomine celui du jet secondaire.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760



(a) (b)

FIG17. ISOTHERMES ($\Theta=(T-T_a)/(T_D-T_a)$). $\lambda=1$ et $\lambda_T=1$
(a) PLUSIEURS PLANS YZ (b) PLAN Z=0.1D

CONCLUSION

Les résultats de la présente étude ont permis de faire ressortir les trois régions caractéristiques de ce type d'interaction ainsi que la dépendance du point de confluence dynamique en fonction des paramètres de contrôle. Ce point est décalé en aval longitudinalement, par contre suivant la direction transversale son ordonné demeure constant, pour tous les cas. Pour les faibles valeurs des rapports de vitesse, le jet secondaire est complètement absorbé par le jet principal à partir de x=30D. Pour $\lambda \geq 0.5$ nous constatons que les deux jets continuent à s'attirer mutuellement en produisant un élargissement des profils de la vitesse longitudinale qui tendent à se rapprocher de la forme gaussienne caractérisant les jets libres et une augmentation du maximum des profils. La déflection du jet principal par un jet secondaire augmente, ainsi que les profils de la vitesse et de la température croient lorsque le rapport des vitesses augmente, conduisant à une augmentation du taux d'épanouissement dynamique. L'effet du taux d'espacement a permis de montrer que son diminution permet d'accélérer le mélange, et que la déflection du jet principal est faible. A travers cette étude le point d'échange thermique maximal a été localisé pour un rapport des vitesses donné et pour différents rapport de températures des deux jets, la croissance du taux d'épanouissement dynamique avec l'augmentation de la vitesse. En plus, nous constatons que le rapport des vitesses affecte sensiblement toutes les grandeurs caractéristiques de l'écoulement résultant de

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

l'interaction des deux jets plus particulièrement la distribution de la température notamment son taux d'épanouissement thermique. Par conséquent l'effet du jet secondaire joue un rôle efficace pour le refroidissement d'un jet principal.

REFERENCES

Corrsin, S., & Uberoi, M. S. (1949),NACA Tech.

Wygnanski, I., & Fiedler, H. (1969). *Some measurements in the self-preserving jet*.Journal of Fluid Mechanics, 38(03), 577-612.

Rodi, W. (1975 b), *A new method of analysing hot-wire signals in highly turbulent flow, and its evaluation in a round jet*. Disa Information, 9-18.

Tanaka, E. (1974), *The interference of two-dimensional parallel jets: 2nd report, experiments on the combined flow of dual jet*, Bulletin of JSME, 17(109), 920-927.

Elbanna, H., & Sabbagh, J. A. (1987), *Interaction of two nonequal plane parallel jets*, AIAA journal, 25(1), 12-13.

Yin, Z. Q., Zhang, H. J., & Lin, J. Z. (2007*), Experimental study on the flow field characteristics in the mixing region of twin jets,* Journal of Hydrodynamics, 19(3), 309-313.

Zheng, X., Jian, X., Wei, J., & Wenzheng, D. (2016) *Numerical and experimental investigation of near-field mixing in parallel dual round jets,* International Journal of Aerospace Engineering,

Vouros, A., & Panidis, T. (2008), *Influence of a secondary, parallel, low Reynolds number round jet on a turbulent axisymmetric jet*, Experimental Thermal and Fluid Science, 32(8), 1455-1467.

T. H. Shih, W. Liou, A. Shabbir and J. Zhu (1995),*A new k- ε eddy-viscosity model for high Reynolds number turbulent flows,* Model development and validation, Computers Fluids, Vol 24 (3), p. 227.

Patankar, S. V(1980), *Numerical Heat Transfer and Fluid Flow*, McGraw-Hill, New York.

Vouros A. Giannadakis, A,&Panidis, T(2003), *Round Jets Pairing*. 3rd Meeting of the Greek Section of the Combustion Institute University of Patras Conference Centre, 7-8 November2003, P2, pp 1-8.

Nouali, N. & Mataoui A (2014), *Numerical Predictions of Three Parallel Jets Interaction*, International Journal of Flow Control, *6*(2), 87-104.

Wang, H., Lee, S., & Hassan, Y. A. (2015), *Computational Fluid Dynamics Analysis of Two Parallel Rectangular Jets Using OpenFOAM*, International Conference on Nuclear Engineering (pp. V004T10A030-V004T10A030), American Society of Mechanical Engineers.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

ETUDE AB INITIO DES PROPRIETES STRUCTURALES, ELASTIQUES ET ELECTRONIQUES DE COMPOSEE KASSN

Missoum RADJAI
LPTEAM laboratory of physics of Experimental Techniques and Their Application, University Yahia Fares of Medea, Algeria,
mradjai@yahoo.com

Hadjer MEZIANI
University Yahia Fares of Medea, Algeria,
hadjermeziani1997@gmail.com

Amel REGHMIT
University Yahia Fares of Medea, Algeria,
reghmitamel21@gmail.com

Résumé:

Dans ce travail, nous étudions les propriétés structurales, électroniques et élastiques de composé KAsSn de phase Zinltl ternaire dans la structure hexagonale par utilisation des calculs du premier principe de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Dans nos calculs, nous utilisons le code CASTEP basé sur la méthode du pseudo potentiel et ondes planes (PP-PW), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBEsol). Les propriétés structurales calculées, telles que le paramètre de maille d'équilibre, le module de compression et sa dérivée sont en bon accord avec les données disponibles.

Les résultats obtenus pour la structure de bande et la densité d'états (DOS) montrent que le composé KAsSn est un semi-conducteur de gap indirect. Enfin, Nous avons calculé les modules d'élasticité Cij. À partir des résultats obtenus des modules d'élasticité le composé KAsSn vérifie la stabilité mécanique. Les valeurs numériques obtenues de Cij ont été ensuite utilisées pour estimer le module de Young, le module de cisaillement, le coefficient de Poisson, la vitesse d'onde élastique et la température de Debye, en utilisant des approximations de Voigt, Russ et Hill.

Key words: KAsSn, phase Zintl, CASTEP, structurale, élastique, électronique.

Introduction :

Les phases de Zintl sont des composés intermétalliques, qui sont constitués du composant électropositif (métaux alcalins, alcalino-terreux ou des terres rares), en combinaison avec les éléments des groupes principaux 13, 14 et 15 du tableau périodique des éléments chimiques [1], au cours des dernières années, les composés de Zintl ont fait l'objet de recherches approfondies en raison de leur structure cristalline complexe, de leurs atomes faiblement liés et de leur espace étroit.Le matériau étudié est un semi-conducteur, ce dernier couvre des domaines industriels très divers tels que « les téléviseurs, les postes de radio, les

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

appareils de commande industriels, les mémoires des ordinateurs comprennent des milliers des cellules élémentaires semi-conductrices insérées dans une puce ….etc », Dans un semi-conducteur à gap direct, un électron effectuant une transition de la bande de conduction à la bande de valence peut le faire en émettant un photon (lumière) [2] , dans notre matériau le semi-conducteur KAsSn peut être un émetteur de la lumière ultraviolet. La lumière ultraviolette est utilisée dans d'innombrables applications dans le monde entier pour l'inspection des surfaces et des produits, y compris l'agriculture, gem et minérale inspection, conservation d'art et antiquités, validant timbres et monnaie et même guérir les produits chimiques.

Problematic:

Le sujet de ce article s'inscrit dans ce contexte: déterminer les propriétés structurales, électroniques et élastique de composé en phase Zintl KAsSn en se basant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT: Density Functional Theory) où le traitement du potentiel d'échange et corrélation est fait par l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof GGA-PBEsol avec la méthode du pseudo potentiel et ondes planes (PP-PW) dans le code CASTEP.

En premier lieu nous avons abordé le calcul de leurs propriétés structurales, soit le paramètre du réseau à l'équilibre, le module de compression et sa dérivée, et l'effet de la pression hydrostatique sur les paramètres de la maille. Ensuite nous avons étudié leurs propriétés élastiques telles que les constantes élastiques, le module de Young, ainsi que le coefficient de Poisson…etc. Et enfin nous avons étudié les propriétés électroniques à travers l'analyse de la structure de bandes, la densité des états électroniques (DOS).

En dernier lieu, une conclusion résume l'essentiel des points abordés et liste les résultats les plus intéressants, tout en proposant des voies d'explorations futures.

Materials and méthodes :

Nous avons calculé les propriétés structurales, élastiques et électroniques de composé KAsSn en utilisant la méthode du pseudo potentiel et ondes planes (PP-PW) implémentée dans le code CASTEP, dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), en traitant l'énergie d'échange et de corrélation par l'approximation du gradient généralisé (GGA-PBESol). Les interactions entre les ions et les électrons de valence sont décrites en utilisant le pseudo-potentiel de Vanderbilt ultrasoft. Les états K $3p^6 4s^1$, Sn $5s^2 5P^2$ et As $4s^2 4P^3$ sont traités comme étant des états de valence. La géométrie entièrement optimisée a été réalisée avec les critères de convergence suivants : Tolérance de l'énergie : 5.0 $*10^{-6}$eV/atome. Tolérance des forces maximales : 0.01 eV/Å. Tolérance du stress maximal : 0.02 GPa. Tolérance du déplacement maximal : $5.0*10^{-4}$ Å. Nous avons effectué des tests de convergence de l'énergie totale Et de composé KAsSn en fonction l'énergie de coupure Ecut-off et en fonction de nombre de points k dans la première zone de Brillouin, l'énergie de coupure de l'onde plane est fixée à 350 eV, la zone de Brillouin (BZ) a été échantillonnée en 5* 5*2 points irréductible de Monkhorst-Pack.

Résultat et discussions :

1.Propriétés structurales :

Le composé KAsSn est classé comme des phases Zintl. Il cristallise dans la structure hexagonale de type KSnSr qui dérive du groupe d'espace P63/mc (numéro 186 dans les tables

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

cristallographiques), sa structure a été déterminée par analyse de diffraction des rayons X [3]. Comme représenté sur la (Fig. 1) la cellule unitaire conventionnelle de KAsSn contient 6 atomes (Z = 2), (K = 2, Sn = 2 et As = 2). Les atomes ayant les positions suivantes : K : 2b (1/3, 2/3, 0), As : 2b (1/3, 2/3,z_{As}). Sn : 2a (0, 0, z_{Sn}). La structure est ainsi définie par deux paramètres de réseau a et c, et le paramètre structural interne (z_{Sn}, z_{As}).

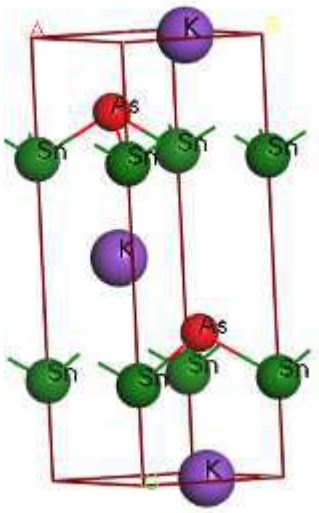


Fig.1 La structure cristalline du composé KAsSn.

1.1 Propriétés structurales étudiée à pression nulle :

Dans un premier temps nous avons calculé les paramètres structuraux de KAsSn, nous avons utilisé les constantes expérimentales [4] pour lancer le calcul des paramètres de réseaux (a, c) et le paramètre structural interne (Z_{Sn}, Z_{As}). Les paramètres structuraux optimisés pour la géométrie à pression nulle (a_0, b_0, c_0, $(a/c)_0$, Z_{0As}, Z_{0Sn}), ont été calculés par les deux approximations GGA-PBEsol et LDA et sont comparés avec les données expérimentales [4,5] et avec les calculs théoriques qui ont été faits par l'approximation GGA-WC [6]. Les résultats sont résumés dans le table1 :

	$a_0(\AA)$	$c_0(\AA)$	$V_0(\AA^3)$	z_{0As}	z_{0Sn}	$(a/c)_0$
GGA-PBEsol	4,158	12,568	188,179	0,6677	0,2763	0,3308
LDA	4,022	12,232	171,403	0,6713	0,2779	0,3288
GGA-WC (théorique) [6]	4,138	12,602	186,886	0,676	0,283	0,3283
EXP	4,103[4], 4,102[6]	12,845[4], 12,816[6]	187,30[4], 186,76[6]	0,6709[4], 0,6795[6]	0,2742[4], 0,2823[6]	0,319[4], 0,320[6]

Table 1. Constantes du réseaux (a_0 et c_0), le Volume V_0, les paramètres internes z_{0As}, z_{0Sn} à 0 GPa.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Le calcul des incertitudes relatives des différentes grandeurs a permis d'une part la comparaison entre les résultats obtenus par les approximations LDA et GGA-PBESol, et d'autre part la comparaison avec les résultats expérimentaux [4]. Les résultats sont résumés dans le Table2 :

	Approximation	$\Delta a/a$	$\Delta c/c$	$(\Delta z/z)As$	$(\Delta z/z)Sn$
KAsSn	GGA	1,34	2,15	0,76	0,76
	LDA	1,97	4,77	0,05	1,34

Table 2. les valeurs des incertitudes relatives.

D'après les résultats de tableau 3.2, nous concluons que la méthode GGA-PBEsol donne des valeurs des paramètres structurels très proches devant les données expérimentales [4,5] et théorique [6] par rapport aux LDA. Donc on utilise cette approximation GGA-PBESol pour étudier l'effet de la pression sur les structures cristallines de composé KAsSn.

2. Propriétés structurales étudiées à pression non nulle:

Parmi les méthodes les plus utilisées pour tester la fiabilité des résultats théoriques obtenus consiste à comparer les valeurs numériques d'une propriété obtenue par différentes procédures théoriques. Pour ce problème le module de compression B a été utilisé comme paramètre de test. La (Fig. 2) illustre le diagramme d'équation d'état énergie-volume E(V), obtenue dans le cadre de l'approximation GGA-PBESol. Afin de déterminer le module de compression B et sa première dérivée B' par rapport à la pression à T=0K, on a ajusté le diagramme E(V) obtenus avec la GGA-PBESol par l'équation d'état de troisième ordre de Birch[7].

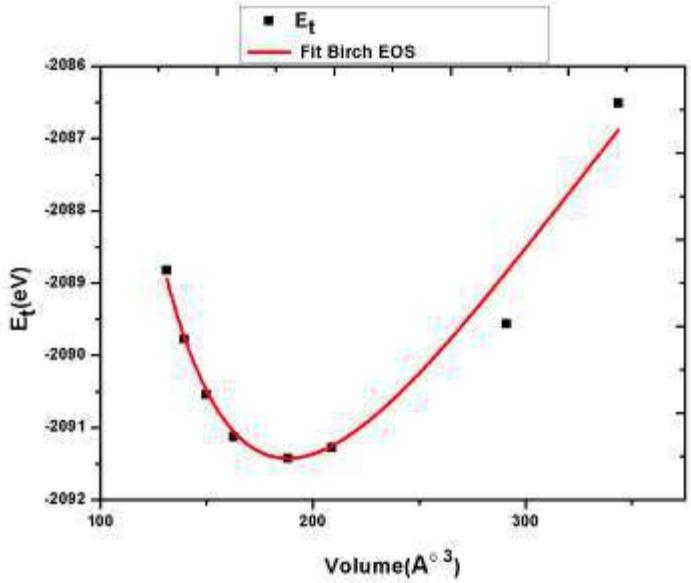


Fig2. Energie en fonction de volume pour le composé KAsSn à l'équation d'état Birch.

Pour nous assurer la vérification des valeurs concernant le module de compression B et sa dérivée par rapport à la pression B' d'une autre manière nous avons déterminé ce module à

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

partir des courbes représentant la variation de la pression P en fonction de volume V, que nous avons tracé sur les figuers (Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5) les courbes P(V) sont obtenues par l'ajustement (fiting) des données P-V à l'aide des trois équations d'état de troisième ordre de Birch-Murnaghan [8], Murnaghan [9] et vinet [10] de troisième degré (EOS).

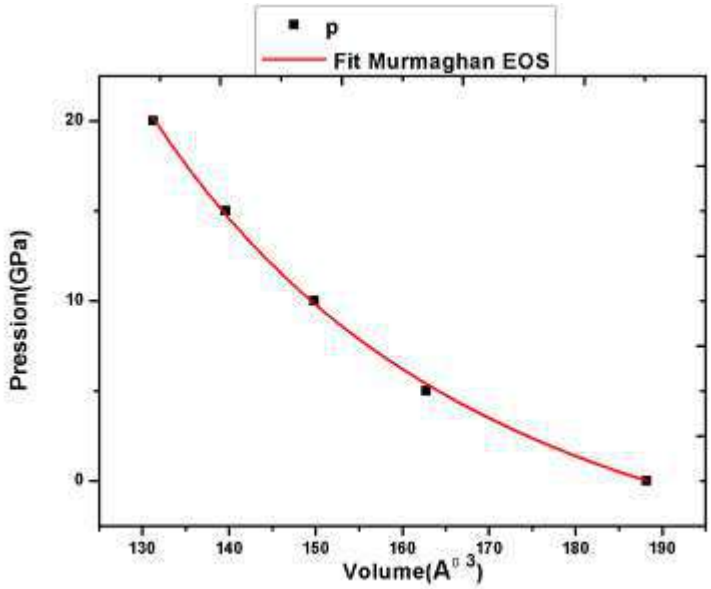


Fig3. Equation d'états P(V), ajustées à l'équation d'état de Birch-Murnaghan pour KAsSn.

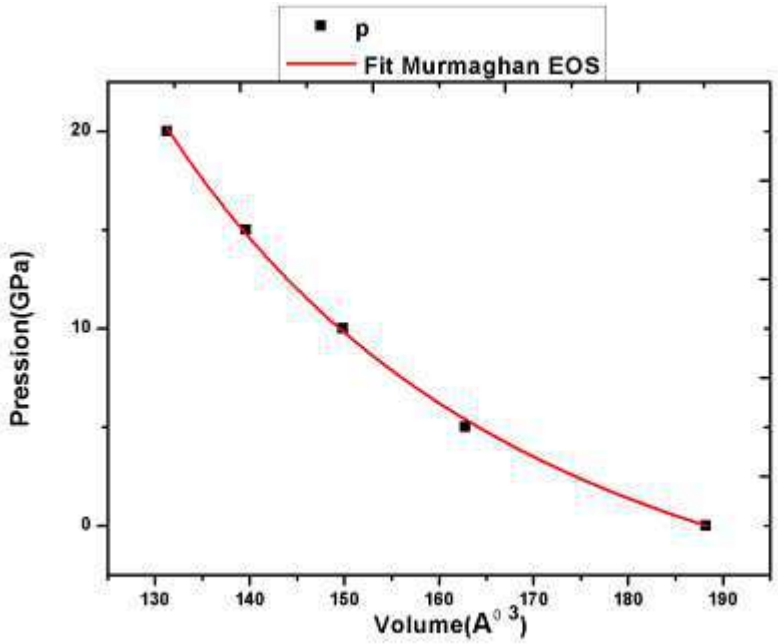


Fig4. Equation d'états P(V), ajustées à l'équation d'état de Murnaghan pour KAsSn.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

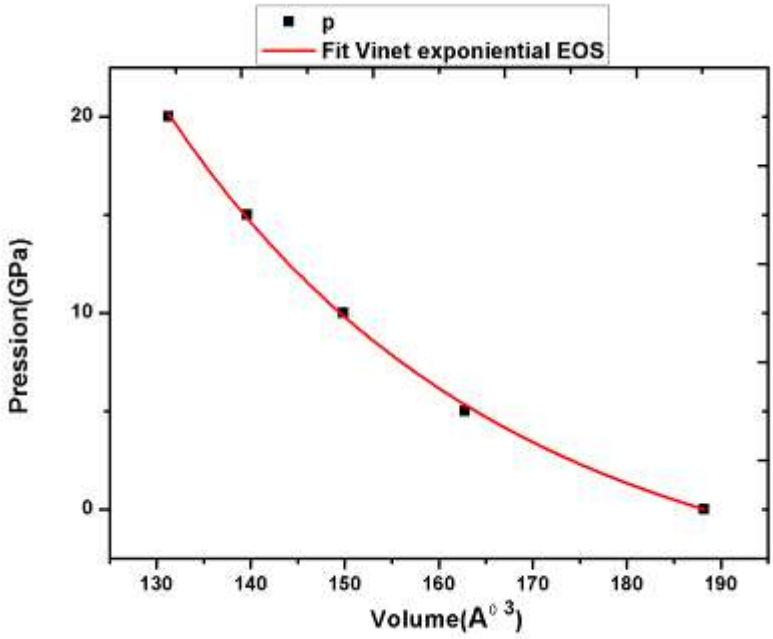


Fig5. Equation d'états P(V), ajustées à l'équation d'état de Vinet pour KAsSn.

Les résultats obtenus sur les paramètres structuraux (B et B') pour sont regroupés aussi dans le Table3, Ce tableau révèle un accord parfait entre les valeurs de B et B' calculées par lissage de diagramme E(V) via l'équation d'état E(V) de Birch et celles calculées à partir des lissages des équations d'état P(V) de Birch-Murnaghan, Murnaghan et de Vinet. Les valeurs de B, B' obtenues dans l'approximation GGA-PBESol (nos calcul), sont données sur le Table3, il se trouve que le résultat obtenu pour le module de compression B et B' par autre calcul théorique GGA-WC [6] sont en bon accord avec un écart de B égale 5,86%, notons ici qu'il n'existe aucune mesure expérimentale sur B et B'.

	KAsSn				
B	$30,36^{a}$	$30,5^{b}$	$28,19^{c}$	$27,28^{d}$	$27,84^{e}$
	$28,81^{f}$	$28,62^{h}$	$29,63^{g}$	$32,25^{k}$	$31,25^{l}$
B'	$3,08^{b}$	$3,30^{c}$	$4,16^{d}$	$3,87^{e}$	$3,85^{f}$
	-	-	-	-	-

Table 3. Le module de compression B (GPa) et sa première dérivée par rapport à la pression B'(GPa) pour KAsSn obtenus par différentes procédures théoriques.

a calcul avec GGA PBESol,
b calcul avec Birch-Murnaghan EOS (autre calcul) [6,7],
c calcul avec Birch E-V EOS [7],
d calcul avec Vinet P-V EOS[10],
e calcul avec Birch-Murnaghan P-V EOS [8],
f calcul avec Murnaghan P-V EOS [9],
g calcul avec compressibilité linéaires B= $1/(2\beta_a+\beta_c)$,

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

h calcul avec compressibilité de volume $B=1/\beta_V$,
k calcul avec compressibilité linéaires (autre calcul) [6],
l calcul avec compressibilité de volume (autre calcul) [6],

L'étude de l'effet de la pression hydrostatique sur le volume de composé KAsSn, montre qu'entre 0 et 20 GPa, le volume de la maille primitive décroit, cette valeur justifie normalement la croissance de B. D'après la Fig. 6 nous observons une dépendance polynomiale du troisième ordre dans toutes les courbes lorsque la pression augmente. On peut remarquer que les paramètres de réseaux normalisés (a/a_0, c/c_0) et le volume cellulaire $V/_{V0}$ diminuent avec la pression est augment entre 0GPa et 20 GPa. De plus, on voit que l'axe c décroit plus rapidement que l'axe a, ce qui indique que l'axe c'est beaucoup plus compressible que l'axe a, et on peut aussi voir que le rapport (a/c_0) restent presque constant avec le changement de pression.

Les équations polynomiales obtenues par l'ajustement sont :

$$a/a_0 = 1{,}0002-0{,}01003\ P+6{,}14306\ 10^{-4}P^2-1{,}4269710^{-4}P^3$$

$$c/c_0 =0{,}999-\ 0{,}01487\ P+4{,}17159\ 10^{-4}P^2-8{,}11585\ 10^{-6}P3$$

$$V/V_0=0{,}99931-0{,}03374P+0{,}00168\ 10^{-4}P^2-\ 3{,}73368\ 10^{-5}P^3$$

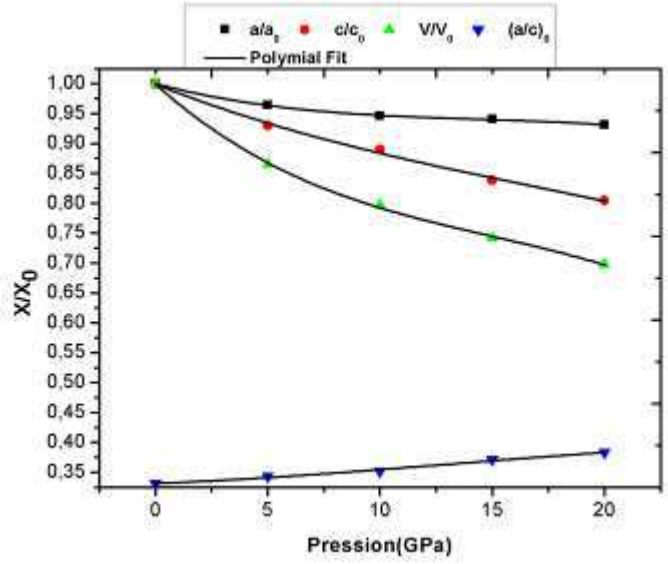


Fig6. Dépendantes de variation de la pression avec des constantes de réseau normalisés a/a_0 et c/c_0, et le volume unitaire normalisé V/V_0.

Le module de compression B pour le cristal hexagonal peut être estimé à partir des compressibilités linéaires β_χ le long des axes a et c comme suit : $B=1/(2\ \beta_a+\beta_c)$. Pendant ce temps, en utilisant la compressibilité en volume, le module de compression peut être obtenu par : $B= 1/\beta_V$. Les valeurs de compressibilités linéaires β_a, β_c et compressibilité en volume β_V sont :$\beta a= 0{,}01003 Gpa^{-1}$, $\beta c=0{,}01487\ Gpa^{-1}$, $\beta v=0{,}03374\ Gpa^{-1}$. Le résultat obtenu sur le module de compression B sont regroupées aussi dans le Table2, Ces valeurs sont en bon accord avec celles obtenues par l'équation d'état E(V) de Birch et les équations d'état P(V) de

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Birch-Murnaghan, Murnaghan, Vinet et autre calcul [6]. Ceci constitue une bonne preuve de la fiabilité de nos calcul.

Propriétés élastiques :

Les propriétés élastiques déterminent le comportement mécanique, physique et dynamique des cristaux et donnent des information concernant la nature des forces liants les atomes des solides. Les constantes élastiques Cij sont des grandeurs macroscopiques, caractéristiques des cristaux monocristal. Dans la structure hexagonale on a cinq C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44} constantes élastiques indépendantes pour déterminer les propriétés élastiques de composé KAsSn, en plus, ces constantes reflètent la résistance à la compression unidirectionnelle et à la déformation de cisaillement. Les résultats des constantes Cij sont calculés a température et pression nulles, en utilisant l'approximation GGA-PBEsol et la comparons avec le calcul théorique [6], ces résultats sont illustrés dans le table4.

	C_{11}(GPa)	C_{12}(GPa)	C_{13}(GPa)	C_{33}(GPa)	C_{44}(GPa)	C_{66}(GPa)
GGA-PBEsol	51,35	39,87	21,15	43,55	13,48	5,73
GGA-WC [6]	59,11	19,49	18,60	46,60	16,21	19,80

Table 4. Les constantes élastiques de composé KAsSn à 0GPa.

À partir des résultats obtenus, les valeurs des constantes élastiques C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}et C_{66} sont en accord avec celle d'autre de calcul théorique (GGA-WC) [6], et aucune donnée expérimentale. On peut voir que la valeur de C_{11} est supérieure à la valeur de C_{33}, C_{13} et C12, cela signifie que la résistance à la contrainte appliquée est élevée dans la direction [1 0 0] que dans la direction [0 0 1]. Donc on peut dire que le matériau KAsSn est plus compressible le long de l'axe c que le long de l'axe a. Ceci est en accord avec l'effet de pression sur l'axe a et c qui est montré dans la partie précédente « propriétés structurales étudiées à pression non nulle » sur la Fig. 6. D'après le tableau, on remarque que les valeurs de C_{12}, C_{13}, C_{13}, et C_{44} sont petites par rapport C_{11} et C_{33}, ce qui indique que le compose KAsSn résiste mieux à la compression unidirectionnelle qu'aux déformations de cisaillement.

Les conditions mécaniques traditionnelles de stabilité dans les cristaux hexagonaux sont exprimées en fonction des constantes élastiques comme suit [11] :

$$C_{44}> 0,\ C_{11} > |C_{12}|,\ (C_{11}+2C_{12})\ C_{33} >2\ C_{13}^2.$$

Les constantes élastiques calculées pour le composé KAsSn, satisfaisaient les critères ci-dessus de stabilité, indiquant que ce composé est élastiquement stable.

Dans les approximations de Voigt (V) et de Reuss (R), en termes des constantes élastiques Cij, le module de compression et le module de cisaillement (B_V, B_R , G_V, G_R) pour une structure hexagonale sont [12] :

$$B_V= 1/9[2(C_{11}+C_{12}) + 4\ C_{13}+ C_{33}]$$

$$G_V = 1/3[M + 12\ C_{44} + C_{66}]$$

$$B_R= C^2/M$$

$$G_R = 5/2(C^2\ C_{44}\ C_{66})/ [3\ B_V\ C_{44}\ C_{66} + C^2(\ C_{44} +C_{66})]$$

$$\text{Avec: } C^2= (C_{11}+C_{12})\ C_{33}+ 2C_{13}^2,\ M= C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Les moyennes de Hill sont obtenues par $B_H = (B_V + B_R)/2$ et $G_H = (G_V + G_R)/2$. Le module d'Young E et le rapport de Poisson υ peuvent être obtenus en utilisant le module de compression et le module de cisaillement [13] :

$$E = \frac{9BG}{3B+G}$$

$$\upsilon = \frac{3B-2G}{2(3B+G)}$$

Les valeurs des déférents modules élastiques isotropes calculés sont regroupées dans le table5.

	B_R	B_V	B_H	G_R	G_V	G_H	E	v	B/G
GGA-PBESol	32,84	34,51	33,68	8,86	10,81	9,83	26,89	0,36	3,42
GGA-WC[12]	30,5	30,91	30,71	17,44	17,66	17,55	44,22	0,26	1,74

Table 5. Modules d'élasticité B_R , B_V, B_H, G_R, G_V, G_H en (GPa), υ et le rapport B/G à p=0 GPa.

Les résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

-Si l'on compare les modules de compression B calculés à partir des C_{ij} (nos calculs) avec ceux obtenus à partir des calculs théoriques (GGAWC) [6], et ceux obtenus à partir des équations d'états E(V) de Birch EOS, et P(V) de Birch-Murnaghan, Murnaghan et vinet EOS (Table3). On peut constater un bon accord entre les valeurs de B dérivées en se basant sur ces différentes méthodes. Cette correspondance entre les valeurs de B calculées à partir des C_{ij} et celles calculées à partir des EOS avec le calcul théorique donne une idée générale concernant la fiabilité de nos calculs des C_{ij}.

- Nous pouvons voir que le module de Young E qu'est défini comme le rapport entre la contrainte (compression ou traction) et la déformation qui mesure la rigidité d'un matériau élastique est petite, donc ce composé présente une rigidité faible.

- Pour savoir si un matériau a un comportement fragile ou ductile, Pugh [14] a proposé le rapport B/G. La valeur critique qui sépare la ductilité et la fragilité des matériaux est autour de 1.75 ; i.e. Si B/G > 1.75, le matériau se comporte d'une façon ductile ; autrement le matériau se comporte d'une façon fragile. La valeur calculée de B/G (notre calcul) est supérieure à la valeur critique, par conséquent le composé KAsSn peut classifier en tant que matériau ductile.

-Le coefficient de Poisson υ définit la nature de la liaison, pour les matériaux qui ont des liaisons covalentes petites (υ= 0.1), tandis que pour les matériaux ioniques une valeur typique à υ est 0.25 [15]. La valeur calculée de υ est 0,36 et avec autre calcul [6] est 0,26 sont proches de 0.25, donc une contribution ionique plus élevée dans la liaison intra-atomique pour ce composée.

Les vitesses d'ondes élastiques dans un matériau peuvent être obtenues à partir de l'équation de Christoffel [16]. De plus, les vitesses d'ondes élastiques longitudinales υ_l et transversales (υ_{T1}et υ_{T2}) dans les directions [1 0 0], [0 0 1] et [1 2 0] ont été calculées pour le cristal hexagonal en utilisant les constantes élastiques Cij, sont données par les relations suivantes :

Les valeurs des vitesses d'ondes élastiques pour KAsSn sont représentées dans le Table6:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

	$\upsilon_L^{(100,120)}$(m/s)	$\upsilon_{T1}^{(100,120)}$(m/s)	$\upsilon_{T2}^{(100,120)}$ (m/s)	$\upsilon_L^{(001)}$ (m/s)	$\upsilon_{T1}^{(001)}$ (m/s)	$\upsilon_{T2}^{(001)}$ (m/s)
GGA-PBEsol(nos calcul)	3527	1179	1807	3247	1807	1807
GGA-WC(autre calcul) [6]	3780	2188	1979	3356	1979	1979

Table 6. vitesses d'ondes élastiques anisotropie en (m/s) suivantes les directions [100], [120], [001], calculées à 0GPa pour KAsSn.

Comparativement aux résultats donnés par GGA-WC [6], nos résultas de ces vitesses d'ondes élastiques sont en accord. D'après ces résultats on constate que la vitesse d'ondes élastiques longitudinales ν_L dans la direction [100] est plus grande que la vitesse transversale ν_T, cela singnifie que le déplacement des ondes est plus rapide à l'axe a par rapport l'axe c .

Propriétés électroniques:

L'étude électronique nous permet d'analyser et de comprendre la densité d'états électronique totale(TDOS) et partielle (PDOS), l'énergie de gap, et la distribution des charges. Nous avons étudié la structure de bande de composé KAsSn en utilisant l'approximation GGA-PBESol, avec les paramètres de maille optimisées obtenus dans la partie précédente « propriétés structurales ». La Fig. 7 représente la structure de bande électronique selon les directions de haute symétrie de la 1^{ére} zone de Brillouin associée à la structure hexagonale pour KAsSn.

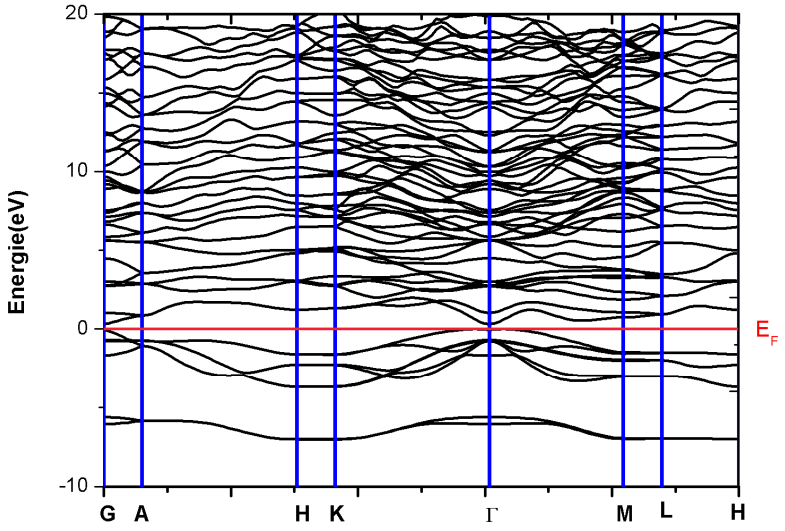


Fig7. Structure de bande électronique pour KAsSn calculée à 0GPa avec GGA-PBESol.

D'après le résultat obtenu par nos calculs, la valeur d'énergie de gap Eg = 0,313 eV, est en bon accord avec autre calcul théorique disponible (Eg = 0,341eV) [6], ou on obtient un écart de 8,21%. D'après l'énergie de gap on dit que le matériau est un semi-conducteur. Le maximum de la bande de valence et le minimum de la bande de conduction sont

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

situés au même point de haute symétrie **Γ**, donc ce composé est caractérisé par un gap direct.

La densité totale des états TDOS et les densités PDOS sont représentées sur la Fig. 8 à pression ambiante (0 GPa). Il est montré que la densité totale des états d'environ -35 eV à 10 eV, d'après la fig. 8. Nous pouvons distinguer, à partir de l'origine des énergies, six pics principaux (Bv1, Bv2, Bv3, Bv4, Bv5 et Bc1).

-La première bande de valence (BV1) est située entre (-31 eV, -29 eV). Elle provient une forte participation de l'orbitale K (3s).

-La deuxième bande de valence (BV2) est située entre (-15 eV, -13 eV) est formée principalement des états K (3p).

-La troisième bande de valence (BV3) est située entre (-11 eV, -9 eV). Dans cette région la contribution de l'orbitale Sn (5s) est dominante avec une petite contribution des états As (4s) et As (4p).

-La quatrième bande de valence (BV4) est située entre (-7 eV, -5 eV). Dans cette région la contribution de l'orbitale As (4s) est dominante avec des faibles contributions des états de Sn (5p) et Sn (5s).

-La cinquième bande de valence (BV5) est située entre (-4 eV, 0 eV). La contribution des états Sn (5p) et As (4p) est dominante avec une petite contribution des états Sn (5s) et As (4s).

-La bande de conduction (BC1) est située entre (0 eV, 10 eV) est formée principalement des états As (4p) et Sn (5p) avec des faibles contributions des états de Sn (5p) et As (4s) et K (3p).

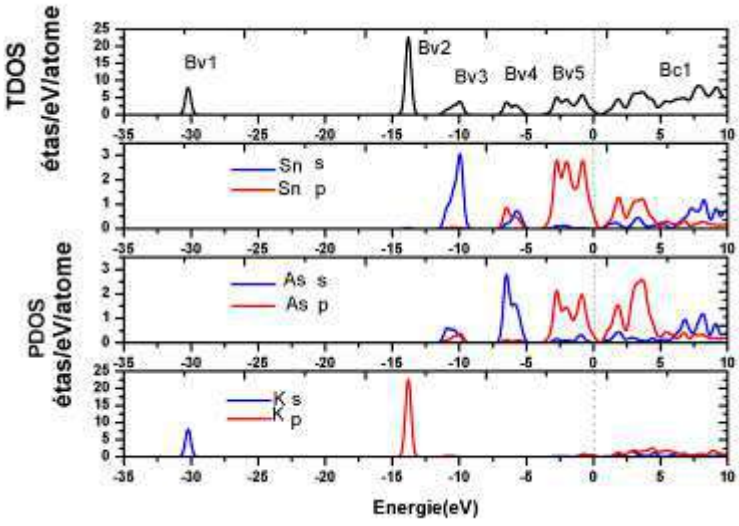


Fig8. Densité d'états électroniques totale (TDOS) et partielles (PDOS) pour KasSn.

L'analyse de Mulliken est l'analyse de la distribution de charge, elle permet de calculer les charges des atomes et les populations des orbitales atomiques…etc, nous avons calculé la charge transférée entre les cations et les anions de ce composé en se basant sur l'analyse de population de Mulliken, le table7 présente les résultats obtenus de cette analyse a savoir : les charges partielles des orbitales, charge totale pour chaque atome et la charge transférée entre les trois types d'atome constituent le système étudié en utilisant GGA-PBESol. Comme on le voit sur le tableau, les charges se transfèrent des atomes de potassium (K) vers l'atome de l'arsenic (As) et l'atome de l'étain (Sn), les deux atomes (K) transférés des charges égales à 0,2 où les deux atomes As1, As2 reçoit 0,17 de la charge totale transférée par les deux atomes de K, et Sn1, Sn2 reçoit une charge de 0,03.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

	s(*e*)	*p*(*e*)	*Totale* (*e*)	*Charge* (*e*)
K_1	2,46	6,34	8,80	0,20
K_2	2,46	6,34	8,80	0,20
As_1	1,40	3,77	5,17	-0,17
As_2	1,40	3,77	5,17	-0,17
Sn_1	1,63	2,39	4,03	-0,03
Sn_2	1,63	2,39	4,03	-0,03

Table 7. Charge partielle et totale et charge transférées pour KAsSn, issues de l'analyse de population de Mulliken.

La valence ionique effective (effective ionic valence) est définie par la différence entre la charge ionique formelle et la charge de Mulliken, qui permettent de déterminée le caractère ionique d'un matériau solide, une valeur de zéro indique une liaison purement ionique, tandis que les valeurs supérieures à zéro indiquent des niveaux croissants de covalence [17], Dans nos matériau l'état de valence formelle est $K^{+}As^{-3}Sn^{+2}$, l'état de valence effectif calculé par GGA-PBESol est $K^{+0,20}As^{-0,17}$ $Sn^{-0,03}$, D'après la résultat, on conclure que la liaison de KAsSn ne sont pas purement ionique, La valence ionique effective de l'atome K égale à la différence entre sa charge formelle (1 électron) et la charge transférée de cet atome. Par conséquent, la valence ionique effective du cation K égale 0,80*e*, sa valeur révèle un degré important de covalence pour ce composé hexagonale.

Conclusion :

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, électroniques (structure de bandes, densité d'états) et élastiques (les constantes élastiques , les modules d'élasticité, la température de Debye) de composé ternaire KAsSn par la technique pseudo-potentielle (PP) et la méthode des ondes planes (PW) dans le cadre de la DFT, en utilisant l'approximation du gradient généralisé de Perdew-Burke-Ernzerhof GGA-PBEsol pour traiter l'énergie d'échange et de corrélation, implémentée dans le code CASTEP. Dans cette conclusion, nous tenons, à souligner les points essentiels suivants :

- Les paramètres de la structure cristalline (a et c) et les coordonnées internes (Z_{As}, Z_{Sn}) calculés avec GGA-PBESol pour KAsSn, sont en accord avec les mesures théoriques et expérimentales.
- D'après les résultats de calcul des incertitudes relatives, nous avons conclu que l'approximation GGA-BPESol donne des paramètres structurels très proches des données expérimentales.
- Le module de compression calculé à partir des constantes élastiques monocritallines est en accord avec celui estimé par l'ajustement EOS et d'autre calcul théorique. Ce résultat montre la fiabilité de nos calculs.
- Nous avons calculé les constantes élastiques, les coefficients de poisson, le module d'Young, le module de cisaillement, la vitesse de son et la température de Debye, nos résultats sont en accord avec ceux obtenus par d'autres méthodes théoriques et les résultats expérimentaux existants.
- En calcul B/G, on a montré que KAsSn doivent classer comme matériau ductile.
- Le calcul de la structure de bandes présentes un caractère semi-conducteur pour notre composé KAsSn avec un gap direct.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

- L'analyse de population de Mulliken et la densité de charge, montrent que les liaisons chimiques de ce composé sont covalente-ionique.

Finalement, d'après nos expériences courtes sur l'utilisation du code CASTEP il s'avère que ce programme est un code très puissant.

References:

[1] **Dell, S., Vogelaar, N. J., Ho, D. M., & Pascal, R. A.** (1998). *An in-Fluorosilaphane: The Largest in-Functional Group Is a Uniquely Encapsulated Fluorine Atom J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 6421− 6422*. Journal of the American Chemical Society, **120(30)**, 7663-7663.

[2] **Faist, J.** (2001). Introduction à la physique des semi-conducteurs. *University de neuchatel*.

[3] **Reshak, A. H., & Azam, S.** (2013). *First-principles study of the electronic structure, charge density, Fermi surface and optical properties of zintl phases compounds Sr2ZnA2 (A= P, As and Sb)*. Journal of magnetism and magnetic materials, *345*, 294-303.

[4] **Lii, K. H., & Haushalter, R. C.** (1987). *Puckered hexagonal nets in 2∞[Sn33As− 33] and 2∞[Sn33Sb− 33]*. Journal of Solid State Chemistry, ***67*(2)**, 374-378.

[5] **Klein, J., & Eisenmann, B.** (1988). *Zintl-phasen mit komplexen anionen: Darstellung und einkristallstrukturbestimmung von KSnAs und K6Sn3As5*. Materials research bulletin, ***23*(4)**, 587-594.

[6] **Guechi, A., Merabet, A., Chegaar, M., Bouhemadou, A., & Guechi, N.** (2015). *Pressure effect on the structural, elastic, electronic and optical properties of the Zintl phase KAsSn, first principles study*. Journal of Alloys and Compounds, *623*, 219-228.

[7] **Birch, F.** (1947). *Finite elastic strain of cubic crystals*. Physical review, *71*(11), 809.

[8] **Ambrosch-Draxl, C., & Sofo, J. O.** (2006). Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method. *Computer physics communications*, ***175*(1)**, 1-14.

[9] **Birch, F.** (1978). *Finite strain isotherm and velocities for single-crystal and polycrystalline NaCl at high pressures and 300 K*. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, ***83*(B3)**, 1257-1268.

[10] **Fu, C. L., & Ho, K. M.** (1983*). First-principles calculation of the equilibrium ground-state properties of transition metals: Applications to Nb and Mo*. Physical Review B, ***28*(10)**, 5480.

[11] **Kong, B., Chen, X. R., Cai, L. C., & Ji, G. F.** (2010). *Structural, electronic, elastic properties and stabilities of hexagonal ZrNiAl alloy and its hydride ZrNiAlH0. 67 under pressure*. Computational materials science, ***50*(1)**, 105-113.

[12] **Aydin, S., & Simsek, M.** (2011). *First-principles calculations of elemental crystalline boron phases under high pressure: Orthorhombic B28 and tetragonal B48*. Journal of alloys and compounds, ***509*(17)**, 5219-5229.

[13] **Wu, Z. J., Zhao, E. J., Xiang, H. P., Hao, X. F., Liu, X. J., & Meng, J.** (2007). *Crystal structures and elastic properties of superhard Ir N 2 and Ir N 3 from first principles.* Physical Review B, ***76*(5)**, 054115.

[14] **Pugh, S. F.** (1954). *XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, ***45*(367)** , 823-843.

[15] **Haines, J., Leger, J. M., & Bocquillon, G.** (2001). *Synthesis and design of superhard materials*. Annual Review of Materials Research, ***31*(1)**, 1-23.

[16] **Newnham, R. E.** (2005). *Properties of materials: anisotropy, symmetry, structure*. Oxford University Press on Demand.

[18] **Segall, M. D., Shah, R., Pickard, C. J., & Payne, M. C.** (1996). *Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials.* Physical Review B, ***54*(23)**, 16317.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

MEASUREMENT OF RADIOACTIVITY EMITTED BY CONCRETE IRON SAMPLES USING NaI(Tl) SCINTILLATION DETECTOR

Soraya KADID
Lecturer, (PhD), University of 20 August 1955, Faculty of Science, Department of Physics, Laboratory of Research on Physico –Chimie of Surfaces and Interfaces (LRPCSI), Skikda
E-mail: kadidsora2000@yahoo.fr

Houda BOUZNAD
Master Student, University of 20 August 1955, Faculty of Science, Department of Physics
E-mail: h Bouznad@yahoo.fr

Ali Meftah
Professor, University of 20 August 1955, Faculty of Science, Department of Physics, Laboratory of Research on Physico –Chimie of Surfaces and Interfaces (LRPCSI), Skikda
E-mail: a Meftah@hotmail.com

Abstract:
In this work, gamma spectrometry was used to measure the radioactivity emitted by concrete iron samples using NaI (Tl) scintillation detector. After a period of familiarization with the experimental device (electronic mounting and adjustment), we calibrated the scintillation detector with standard sources (^{60}Co, ^{137}Cs and ^{22}Na). Then, we determined the efficiency and resolution of the detector according to the energy of the photoelectric peaks of the sources used, parameters necessary for the use of the detector to determine the radioactivity emitted by the sample to be analyzed. The analyzes showed that there is a very low activity of less than 0,1 µCi of krypton 89 (E = 577keV, E= 1696 keV))and zirconium (E = 1147keV). Which is in accordance with international standards and reassures us for our health.

Key words: Gamma spectrometry, NaI (Tl) scintillator, Resolution, Efficiency, Radioactivity,

Introduction:

Un fer à béton, est une barre d'acier utilisée pour le renforcement du béton (béton armé). Elle est composée d'acier au carbone, et possède une surface nervurée pour améliorer son adhérence avec le béton. L'emploi du fer à béton en tant que matériau de construction dans le bâtiment, les ponts et les ouvrages d'art, présente de nos jours un intérêt majeur pour tous les utilisateurs (Gassama et al., 2014). Dans ce travail, pour mesurer la radioactivité émise par le fer à béton nous avons utilisé la spectrométrie gamma. Cette dernière est un outil puissant d'analyse non destructif. Elle se base sur la détection des rayonnements gamma émis en convertissant l'énergie qu'ils déposent dans un matériau détecteur adapté en un signal électrique.

Le traitement de ces signaux permet d'obtenir un histogramme appelé spectre. Les rayonnements gamma sont émis par les radionucléides par désexcitation du noyau atomique.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Les raies émises sont caractéristiques du noyau émetteur et constituent donc un moyen d'identification des radioéléments. De plus, l'aire d'une raie gamma est représentative de la quantité du radioélément émetteur, dans la mesure où sont connus les temps actifs d'acquisition, la période radioactive des isotopes mesurés, et l'intensité d'émission de la raie observée. L'analyse des spectres mesurés permet donc en théorie l'identification et la quantification des radioéléments (Cantaluppi et al., 2021).

Les détecteurs habituellement employés sont des matériaux semi-conducteurs (hyper pur (Ge HP), ou dopé au lithium Ge(Li), ou bien des scintillateurs NaI(Tl). Les paramètres importants pour ces mesures sont l'efficacité de détection, la résolution énergétique (largeur de la raie à mi-hauteur) et le rapport pic/front Compton (Tondon et al., 2017). . Ces critères conditionnent le type de détecteur choisi pour l'application visée. Sachant que l'efficacité du NaI(Tl) est meilleur que celle du GeHP (Kall et al., 2015). Le détecteur à scintillation NaI(Tl) est plus adéquat pour les analyses de notre échantillon.

Problématique:

Ce travail traite un sujet de spectrométrie gamma. C'est une technique d'analyse nucléaire très précise. Cette étude a pour but l'analyse qualitative (identification de radionucléides) et quantitative (mesure de l'activité associée) des rayonnements gamma émis spontanément par le fer à béton.

Matérials et méthodes :

Cette partie est consacrée à la description du matériel utilisé dans notre travail (spectromètre gamma ou chaine de mesure, le logiciel de spectrométrie utilisé) d'une part, et d'autre part à la présentation des méthodes d'analyse.

La chaîne de mesure :

La chaîne de mesure est numérique et est formé de deux composantes essentielles (Fig.1): Le spectromètre gamma et le détecteur.

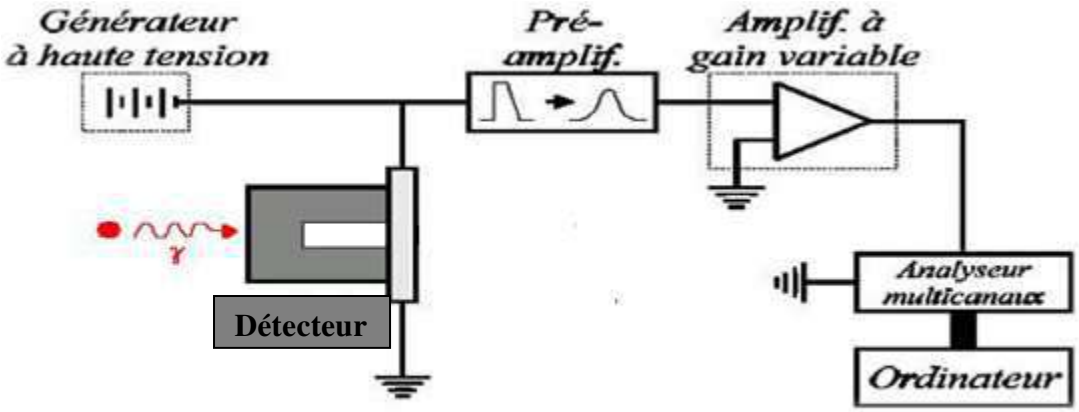


Fig 1 . Chaîne de mesure associée

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Le spectromètre gamma:

Il est composé d'un préamplificateur, d'un amplificateur et d'un discriminateur d'amplitude. Il est basé sur le traitement de signal numérique, et contient un filtre qui élimine les basses fréquences et il a une grande capacité de transfert de données. Il améliore la résolution du système en enlevant le bruit électronique périodique de basse fréquence engendré par les refroidisseurs des détecteurs de germanium, les boucles au sol et d'autres sources environnantes.

Le détecteur:

Pour la spectrométrie gamma, deux types de détecteurs sont principalement utilisés: les détecteurs à semi-conducteurs et les détecteurs à scintillations qui font l'objet de notre étude.

Les détecteur à scintillations:

Les scintillateurs utilisant des cristaux inorganiques sont parmi les plus répandus et pratiquement les seuls retenus en spectrométrie γ. Il s'agit en général de cristaux d'iodures alcalins activés par l'introduction d'un autre élément à faible concentration (activateur). Le plus courant d'entre eux sans conteste l'iodure de sodium activé au thallium. Le tube photomultiplicateur (PM) (Fig. 2) est un organe essentiel des scintillateurs. Son rôle est de transformer les photons de scintillation en un signal exploitable et dont la hauteur soit proportionnelle à l'énergie perdu par la particule détectée.



Fig 2. Détecteur à scintillations NaI(Tl).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Le logiciel de traitement et d'analyse du signal :

Le logiciel utilisé dans notre laboratoire de physique nucléaire est le Génie 2000, logiciel commercialisé par la société Canberra.

Génie 2000 permet de visualiser en temps réel la sortie de l'analyseur multicanaux**,** à savoir un spectre avec en abscisse le numéro de canal et en ordonnée le nombre de coups dans ce canal. De manière à pouvoir identifier les désintégrations radioactives mises en jeu, le spectre doit être étalonné en énergie (Guembou, 2013). Cela consiste à établir une relation polynômiale entre le numéro de canal et l'énergie déposée dans le cristal. Le spectre obtenu est alors un ensemble de pics distribués en énergie se rajoutant à un fond.

L'énergie du pic correspond à l'énergie du photon incident, ce qui permet d'identifier le radioélément émetteur gamma (Courtine, 2007).

Méthodes utilisées pour obtenir les résultats :
Calibration de la chaîne de mesure :
Calibration en énergie :

Pour avoir une bonne analyse qualitative, il faut bien calibrer en énergie notre chaîne de spectrométrie gamma.

La droite de calibration en énergie de la chaîne de mesure est donnée par la Figure 3

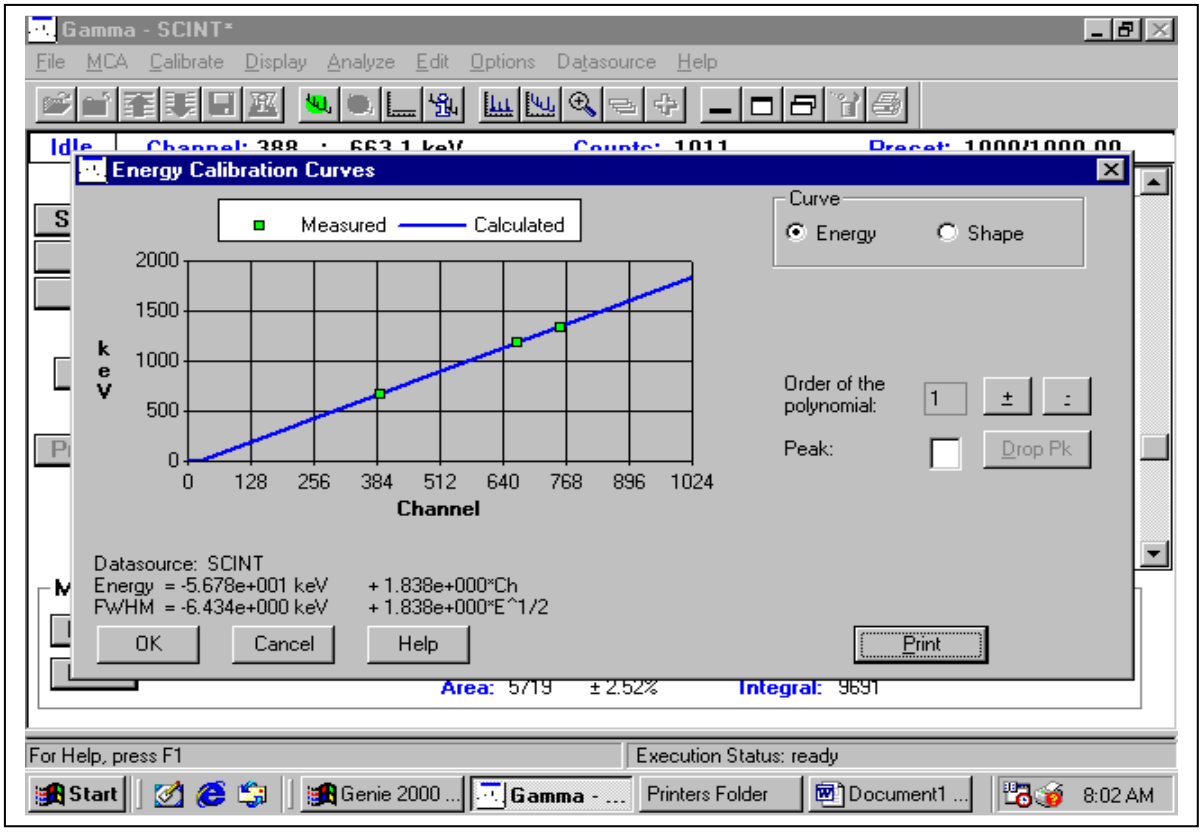


Fig 3. Courbe de calibration en énergie

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

L'énergie dépend du nombre de canaux par une relation linéaire :

$$E_\gamma = A_0 + A_1.CN \quad (1)$$

Où E_γ représente l'énergie en keV, CN est le numéro du canal. A_1 et A_0 sont des constantes dépendant de la géométrie choisie.

Calibration en efficacité :

La calibration en efficacité de la chaîne de mesure est faite à partir du calcul de l'efficacité absolue de chaque rayonnement gamma émis tel que :

$$\varepsilon_{abs} = N_{det} / N_{emis} \quad (2)$$

Avec :
ε_{abs} : L'efficacité absolue calculée de la source radioactive.
N_{det} : Le nombre des rayonnements détectés.
N_{emis} : Le nombre de rayons gammas émis par la source radioactive.

Résultats et discussion:

Pour analyser l'échantillon fer à béton, un ensemble de sources radioactives ont été utilisé. Ces sources sont: le Co^{60}, Cs^{137} et le Na^{22}.

Spectres expérimentaux des sources radioactives étalons obtenus avec un détecteur à scintillation Na I(Tl):

Spectre de cobalt 60:

La figure 4 présente le spectre obtenu dans notre laboratoire de physique Nucléaire avec une source de ^{60}Co, sur le spectre expérimental, du fait de la cascade, on observe deux pics d'absorption total aux énergie respectives des deux photons émis par la source de ^{60}Co, dont 2 transitions gamma caractéristiques sont à 1,17 MeV et 1,33MeV, on peut remarque quelques événements à des énergie supérieures à la raie située à 1,33MeV, le spectre simulé montre, outre les deux raies du ^{60}Co le pic rétrodiffusion (à 220keV) et les pics de simple (à 662keV et 821keV) et double échappement (à151keV et 310keV).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

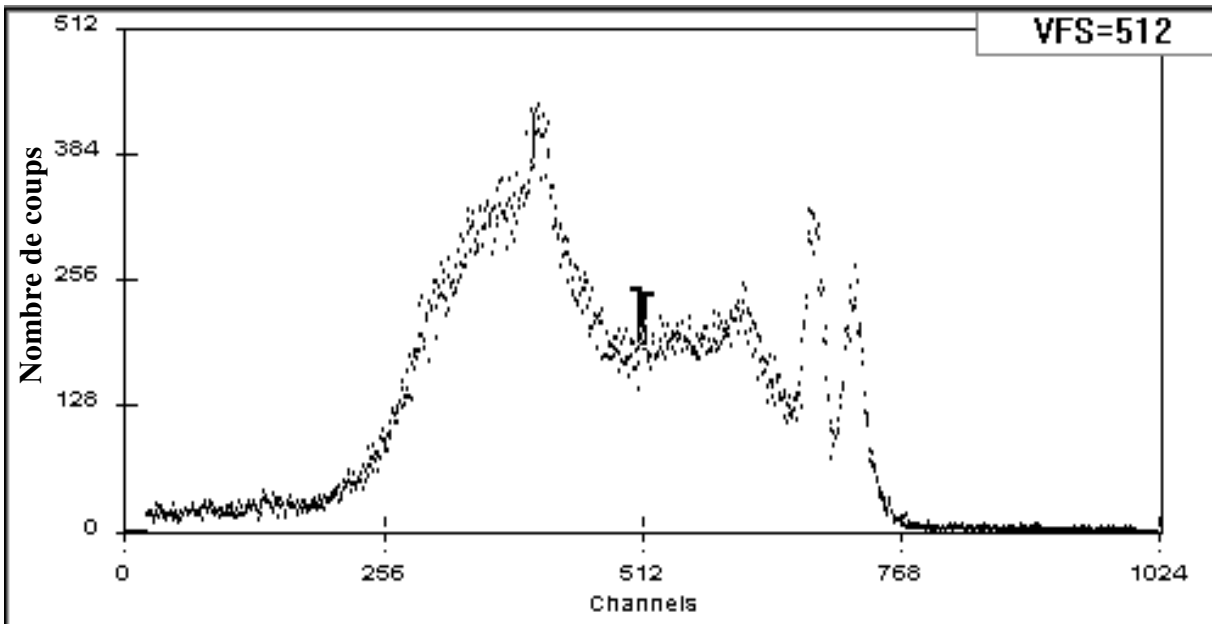


Fig 4. Spectre du Cobalt 60.

Spectre de césium 137:

En appliquant la même méthode, on obtient le spectre incident du ^{137}Cs. On retrouve dans ce spectre; le même type de caractéristiques que pour le ^{60}Co.

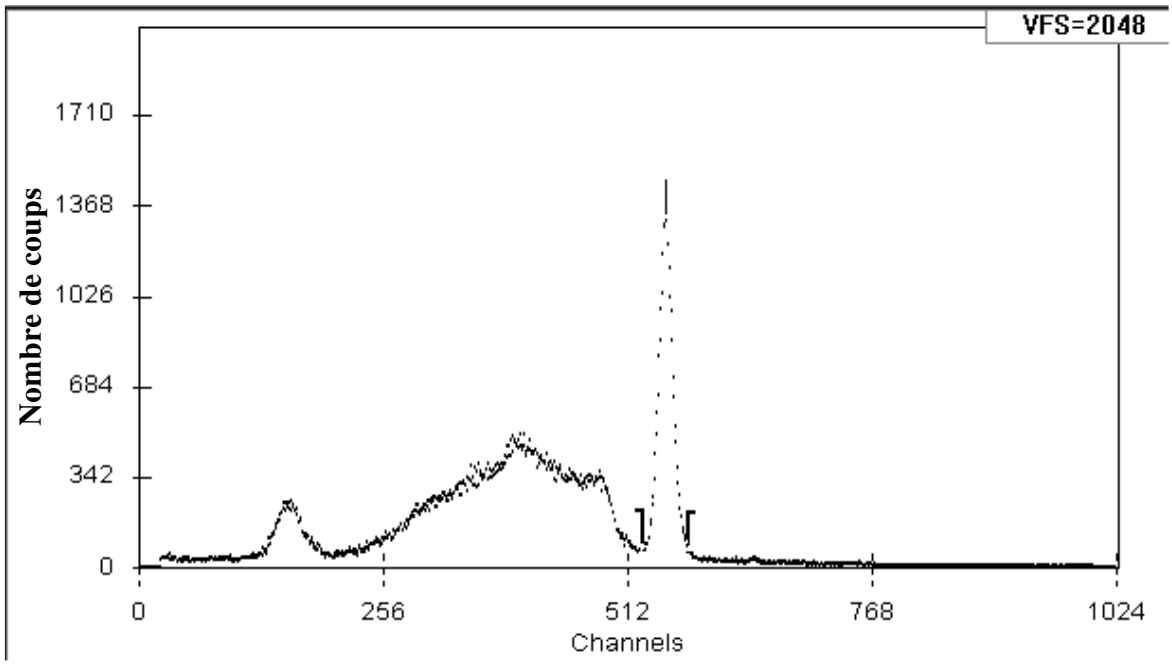


Fig 5. : Spectre du césium137.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Spectre de cobalt 60 et de césium mesurés ensembles:

Pour avoir une bonne analyse qualitative, il faut bien calibrer en énergie notre chaîne de spectrométrie gamma, pour cela on a utilisé deux sources radioactives le Co^{60} et le Cs^{137}.
Les spectres de cobalt et de césium mesurés ensembles (Fig. 6) nous permettent de faire un étalonnage en énergie du détecteur.

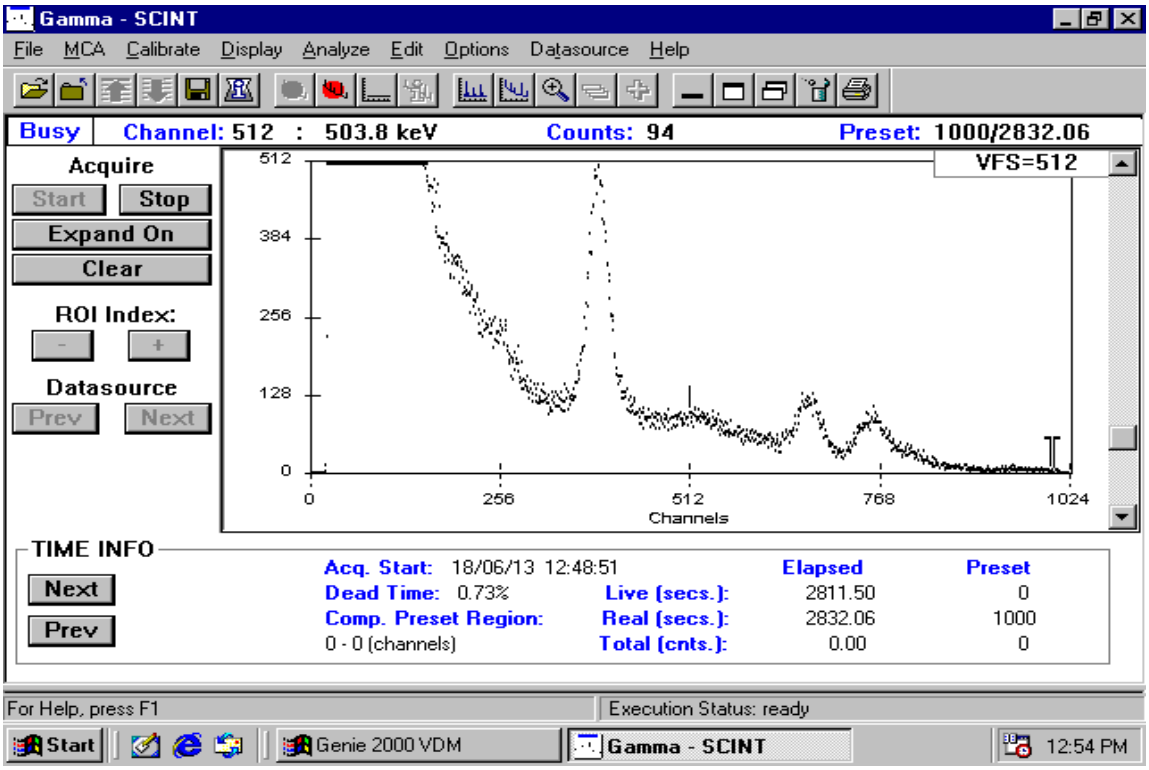


Fig 6. : Spectre des sources ^{137}Cs et ^{60}Co.

Calcul des efficacités et des résolutions en fonction de l'énergie des pics photoélectriques:

Le tableau 1 donne les efficacités et les résolutions des sources radioactives Co^{60}, Cs^{137} et le Na^{22} en fonction de l'énergie des pics photoélectriques. Nous remarquons que, tout comme l'éfficacité, la résolution varie avec l'énergie des photons gamma, et qu'un écart de 10% est identifié entre la résolution mesurée de Cs^{137} et de Co^{60} . On observe aussi que les valeurs de l'efficacité et de la résolution ne sont pas constantes pour la même source comme le Na^{22}. Ceci est dû au fait que la radioactivité est un phénomène aléatoire.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Radio-élément	Energie (keV)	FWHM (keV)	Surface (coups)	Temps de mesure (s)	Surface (coups/s)	Angle solide (Stéradians)	Efficacité de détection Ɛ(%)	Résolution (%)
^{22}Na	511	111,80	5699	820	6,95	0,45	0,0028	0,22
^{137}Cs	662	126,67	22684	704	32,22	0,45	0,0030	0,19
^{60}Co	1173	111,57	4067	732	5,56	0,45	0,0008	0,10
^{22}Na	1275	152,98	1036	820	1,26	0,45	0,0009	0,12
^{60}Co	1333	120.16	3612	732	4,93	0,45	0,0007	0,09

Tableau 1. Efficacités et résolutions des sources radioactives Co^{60}, Cs^{137} et le Na^{22}

Le tableau ci-dessus nous a permis de tracer la variation de la résolution en fonction de l'énergie (Fig. 7)

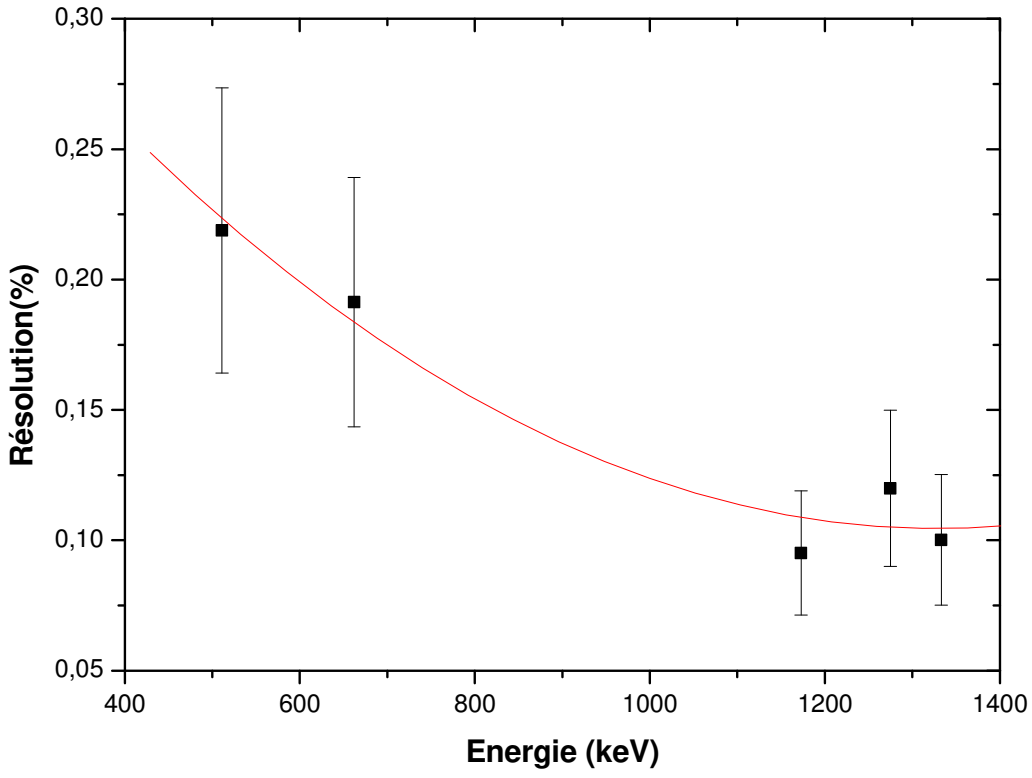


Fig7. : Résolution du détecteur NaI(Tl) en fonction de l'énergie des pics photoélectriques des rayonnements gamma émis par les sources radioactives utilisées.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Identification des gammas du fer à béton:

Après avoir réglé notre chaîne de mesure et avoir choisi les meilleurs paramètres de la chaîne. On place le fer à béton devant le scintillateur. Le spectre obtenu est alors un ensemble de pics distribués en énergie se rajoutant à un fond (Fig.8).

L'énergie du pic correspond à l'énergie du photon incident, ce qui permet d'identifier le radioélément émetteur gamma.

Les pics sont en réalité des gaussiennes dont la largeur à mi-hauteur varie avec l'énergie. Ceci étant dû à une déformation par le détecteur. La surface des pics est alors proportionnelle à l'activité.

L'exploitation du spectre permet de dégager des informations sur la présence de certains radionucléides dans le fer à béton et de déterminer leur activité individuelle à partir du comptage des évènements qui contribuent au spectre total.

Les analyses ont montré qu'il y a une très faible activité inférieure à 0,1 µCi de krypton 89 (E = 577keV, E = 1696 keV) et du zirconium (E = 1147keV) et du Krypton 89 (E = 1720 keV).

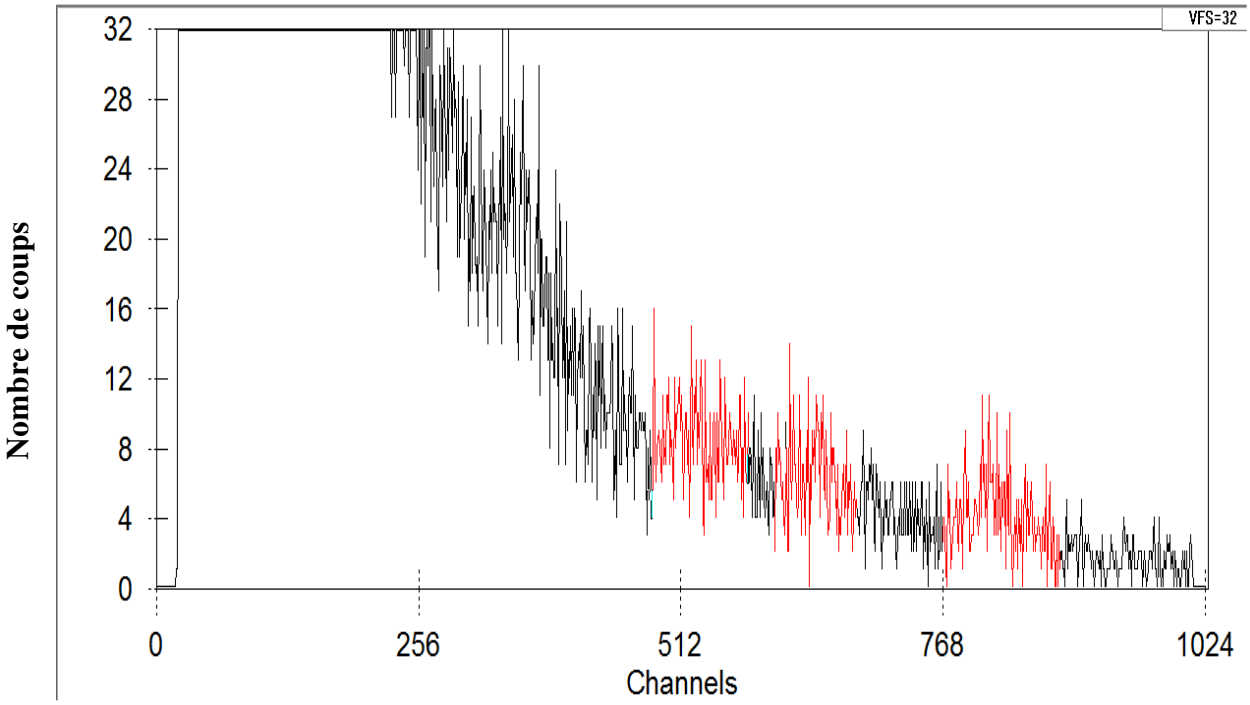


Fig8. : Spectre de l'échantillon du Fer à béton

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Conclusion:

La spectrométrie gamma offre un outil d'analyse performant pour effectuer des mesurages environnementaux. Cette méthode non destructive a permis de déterminer qualitativement et quantitativement les radioéléments présents dans le fer à béton.

Les mesures par spectrométrie gamma permettent de construire des spectres. A partir de l'histogramme enregistré ou spectre, il est alors possible d'identifier différents radioéléments et de déterminer leur activité dans le fer à béton.

References:

Gassama D., Massamba Seck S., Yade I., Fall M., Bassir Diop M. (2014), *Exploitation of clayey volcanic tuffs of Bafoundou as corrosion inhibitors for E 400 concrete iron*, J.Soc.Ouest. Afr.Chim **(038):** 64-72.

Cantaluppi C., Zannoni D., Cianchi A., Giacetti W., Lovisetto B., Pagnin E., Favero T. (2021), *Methods for radioactivity measurements in drinking water using gamma spectrometry*, Journal of Environmental Radioactivity, **232:** 106566 (1-7).

Tondon A., Singh M ., Sandhu B.S., Singh B. (2017), *A Compton scattering technique for concentration and fluid-fluid interface measurements using NaI(Tl) detector*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, **403:** 21–27.

KALL B., Venance SABE V., RAMBOLAMANANA G. (2015) *Study of the stability of gamma spectrometry systems using HPGe and NaI (Tl) detectors*, Afrique Science **11(1):** 112 – 121.

Guembou C. (2013), Etude des échantillons environnementaux par Spectrométrie gamma : cas des sols des campus I et II de l'Université de Douala, Mémoire de master, Université de Douala, Cameroon.

Courtine F. (2007), *Etalonnage d'un spectromètre gamma en vue de la mesure de la radioactivité naturelle. Mesures expérimentales et modélisation par techniques de Monte-Carlo*, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, France.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF A HIGHLY REACTIVE MALONIC ESTER DERIVATIVE

Malki Fatiha
Laboratoire de recherche sur les produits bioactifs et valorisation de la biomasse, department de chimie, Ecole Normale Supérieure, BP 92, Kouba, Alger, Algérie.

E-Mail : malki_fatiha76@yahoo.fr

Touati Abdelkader
Laboratoire de recherche sur les produits bioactifs et valorisation de la biomasse, department de chimie, Ecole Normale Supérieure, BP 92, Kouba, Alger, Algérie.

Abstract:
The objective of this study is the evaluation of the antibacterial and antifungal activity of a synthesized organochlorine very reactive, the bispentachlorophenyl ester of malonic acid and its antioxidant power against the free radical DPPH. Microbiological tests using the disk diffusion method showed that this compound exhibits significant antibacterial and antifungal activity against the strains tested: *Bacillus subtilus*, *Salmonella enterica*, *Mucor ramannianus* and *Candida albicans*. Due to its low solubility in water and in organic solvents, especially at high concentrations, the reduction kinetics of the DPPH radical showed that the effective time TE50 required to decrease the initial concentration of DPPH by 50%, for a concentration (C = 25 µg / mL) of malonic ester can be reached after a period of 19,4h

Key words: Organochlorine, Malonic ester, Synthesis, Antimicrobial activity, Antioxidant activity.

Résumé:
L'objectif de cette étude est l'évaluation de l'activité antibactérienne et antifongique d'un organochloré synthétisé très réactif, dérivé d'un ester malonique: le phénylmalonate de dipentachlorophényle et son pouvoir antioxydant contre le radical libre DPPH. Des tests microbiologiques en utilisant la méthode par diffusion sur disques ont montré que ce composé présente une importante activité antibactérienne et anti fongique contre les souches testées: *Bacillus subtilus*, *Salmonella enterica* , *Mucor ramannianus et Candida albicans*. En raison de sa faible solubilité dans l'eau et dans les solvants organiques, notamment à des fortes concentrations, la cinétique de réduction du radical DPPH a montré que le temps efficace TE50 requis pour diminuer la concentration initiale de DPPH de 50%, pour une concentration C=25 µg/mL en ester ne peut être atteint qu'après une durée de 19,4h.

Mots clés: Organochloré, Ester malonique, Synthèse, Activité antimicrobienne, Activité antioxydante

Introduction:

Les bactéries ont été signalées comme étant à l'origine d'un certain nombre d'infections potentiellement mortelles dans le monde entier (Berber et al., 2003 ; Mitscher et al., 1999). Par conséquent, le développement de nouveaux médicaments antimicrobiens est indubitablement crucial et une recherche intensive en cours se concentre sur la conception de nouveaux agents (Narasimhan et al., 2007).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Zhang et al. (2010) ont défini l'antimicrobien comme une substance qui réduit ou bloque complètement la croissance et la multiplication des microbes, et sont utiles dans le traitement de diverses maladies infectieuses. Ainsi, la recherche de nouveaux agents antimicrobiens est un besoin urgent. Avec l'avancement de la science et de la technologie, des progrès remarquables ont été réalisés dans le domaine de la médecine avec la découverte de nombreux médicaments naturels et synthétiques (Preethi et al., 2010).

Les radicaux libres sont parmi les principaux produits de l'oxydation des lipides et ont été impliqués dans plus d'une centaine de maladies, notamment le cancer, l'athérosclérose et l'arthrite (Thomas 1995). Les antioxydants peuvent protéger le corps humain contre les radicaux libres et les effets des espèces réactives de l'oxygène (ROS), et retarder la progression de nombreuses maladies chroniques ainsi que la peroxydation lipidique (Lai et al., 2001 ; Gülçin et al., 2003 ; Gülçin et al., 2004) .Ainsi, les antioxydants peuvent jouer un rôle important dans la prévention des maladies en raison de leur propension à piéger les radicaux libres réactifs.

Les dérivés organochlorés constituent une classe des composés organiques dont les applications sont diverses et nombreuses dans les domaines agriculture, industriel, médical et domestique. Du fait de la présence de chlore dans leur structure, élément essentiel d'agents antibactériens et antifongiques, ces composés présentent des propriétés biologiques intéressantes. Ils sont largement utilisés en tant que pesticides, insecticides, fongicides en agriculture et en chimie comme intermédiaires de synthèse organique du à la réactivité de la liaison carbone-chlore (Malki et al., 2011).

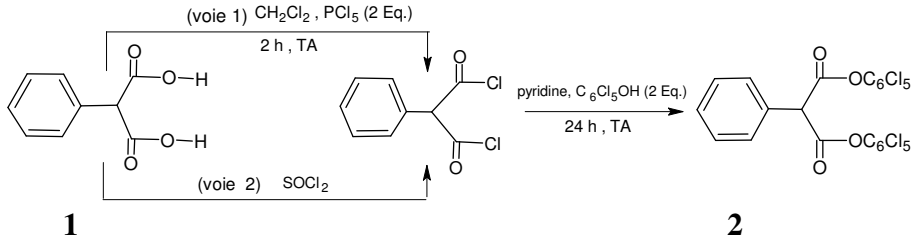
Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un ester malonique chloré très réactif, le phénylmalonate de dipentachlorophényle et à l'étude de son activité antimicrobienne par le test de diffusion sur disques (Balouiri et al., 2016). La présence de dix atomes de chlore dans sa structure lui permettrait de réagir dans des conditions très douces et en un temps plus court avec d'autres réactifs (Dvortsak *et al.*,1976). Ce composé est largement utilisé en synthèse organique en raison de l'effet fortement attracteur des groupements chlorophényles (Malki et al., 2019).

L'activité antioxydante d'un composé correspond à sa capacité à résister à l'oxydation.Dans ce cadre, l'étude s'est intéressée à l'évaluation de l'activité antioxydante de cet ester par le test DPPH , en vue de sa valorisation en tant qu'antioxydant.

Materials and methods:

Synthèse du Composé testé

Le composé de notre étude (le phénylmalonate de dipentachlorophényle **2**.) peut être préparé selon la procédure donnée par Huhn et al. (1976) par action du pentachlorure de phosphore ou de chlorure de thionyle sur l'acide phényle malonique **1** (Schéma 1).



1 **2**

Schéma1. Synthèse du phénylmalonate de dipentachlorophényle **2.**

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Activité antimicrobienne

L'évaluation de l'activité antibactérienne et antifongique de l'ester malonique **2** synthétisé a été réalisée par la méthode de diffusion en gélose dite méthode de diffusion sur disques (Sadiki et al., 2016) **.**

Les souches microbiennes utilisées sont :

1bactérie à Gram-: *Salmonella enterica* (*Se*) et 1 bactérie à Gram+: *Bacillus subtilus* (*Bs)* ATCC 6633

2 champignons : *Mucor romannianus* (*Mr*) NRRL 1829 et *Fusarium culmorum* (*Fc)*

1 levure: *Candida albicans* (*Ca*) IPA 200.

Les microorganismes testés ont été obtenus à partir du Laboratoire de Biologie des Systèmes Microbiens (LBSM), Ecole Normale Supérieure, Kouba, Alger, Algérie.

Le milieu de culture utilisé est un milieu ISP2 [International Sterptomyces Project] recommandé par Shirling et Gottlieb (2006). Sa composition est: 4g de glucose, 4g d extrait de levure: 10g d'extrait de malt : 10g d'agar et 1L d'eau distille. Le PH du mllieu est ajuste à 7.2.

Des disques de papier Wattman stérile N° 3 et de 6mm de diamètre sont imbibés de 20µg et 60µg d'une solution de 1mg d'ester dans 1mL de méthanol. Les disques imprégnés sont stérilisés sous radiations UV puis déposés aseptiquement dans des boites de Pétri contenant le milieu ISP2 ensemencé par le microorganisme cible. Les boites sont ensuite incubées à 4°C de manière à laisser le produit diffuser tout en inhibant la croissance du germe, puis à 30°C. Après 24h d'incubation pour les bactéries et les levures et 48h pour les champignons, la mesure des diamètres des zones d'inhibition entourant les disques contenant les échantillons à tester est réalisée; une activité antimicrobienne positive observée comme une zone claire autour du disque indique une inhibition de la croissance microbienne (Gülçin et al., 2008)

Gentamicin, Fluconazole et amphotericin B ont été utilisés respectivement comme antibiotique et antifongique de référence.

Activité antioxydante

L'activité antioxydante de l'ester malonique **2** synthétisé a été évaluée *in vitro* par le test de 2,2-diphényl -1- picryl (DPPH) (Blois 1958 ; Brand-Williams 1995) avec quelques modifications. Le principe de cette méthode est basé sur la mesure du pouvoir de piégeage du radical DPPH en solution dans le méthanol. L'addition d'un antioxydant dans une solution de DPPH conduit à une décoloration de ce dernier qui est directement proportionnelle à la capacité antioxydante du produit ajouté, indiquant ainsi la réduction de ce radical en diphényl picryl hydrazine (DPPHH). Cette décoloration peut être suivie par spectrophotométrie en mesurant la diminution de l'absorbance à 517 nm.

Pour cela, des solutions du composé à tester ont été préparées, puis 1 mL d'une solution méthanolique (0,004%) de DPPH est ajouté à 1 mL d'échantillon dans l'éthanol. Le mélange réactionnel est agité vigoureusement pendant 10 secondes, puis maintenu à l'obscurité à la température ambiante. A des intervalles de temps réguliers, les absorbances à 517 nm ont été enregistrées sur un spectrophotomètre UV-VIS. Le contrôle positif est représenté par une solution d'un antioxydant standard; le butylhydroxytoluène (BHT) dont l'absorbance a été mesuré dans les mêmes conditions que les échantillons, et les tests sont répété 3fois.

Les pourcentage d'inhibition du DPPH (I%) est calculé selon la formule suivante (Harififar et al., 2007, Malki et al., malki et al., 2017 ; malki et al., 2019).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$I\% = [(Abs_{contrôle} - Abs_{test}) / Abs_{contrôle}] \times 100$$

$A_{contrôle}$: Absorbance du DPPH dans le méthanol.
A_{test} : Absorbance du composé testé.

Résultats et discussion:

Le phénymalonate de dipentachlorophényle **2** a été synthétisé tel que décrit dans le schéma 1, par action du pentachlorophénol sur l'acide phényle malonique (voie 1) ((Dvortsak et al.,1976, Malki et al., 2014). Nous avons obtenu cet ester sous forme d'un solide blanc avec un bon rendement. Ce composé a été caractérisé par les différentes méthodes d'analyse et sa structure a été confirmée (Malki et al. 2011). Les caractéristiques physiques de l'ester **2** sont représentées dans le Tableau 1.

.

Tableau 1. Caractéristiques physiques de l'ester malonique **2.**

Composé	Aspect	T_{fus} (°C)	Rdt (%)
phénylmalonate de dipentachlorophényle **2**	Solide blanc	226-230	87

La présence des deux groupements chlorophényles dans sa structure rend les groupements carbonyles très réactifs vis-à-vis d'agents nucléophiles, entre-autres les dérivés d'amidines (Malki et al., 2015).

Activité antimicrobienne

Les substances antimicrobiennes sont définies comme étant des substances utilisées pour détruire les microorganismes ou empêcher leur croissance, y compris les antibiotiques et d'autres agents antibactériens et antifongiques. Un antibiotique est une substance antibactérienne produite par des microorganismes (champignons et bactéries) ou de synthèse chimique capable d'inhiber la multiplication ou détruire les microorganismes (Yala et al., 2001) .

Dans la présente étude, l'ester malonique **2** a été testé *in vitro* pour évaluer son activité antibactérienne et antifongique par la méthode de diffusion sur disques (Malki et al., 2019). L'activité contre les microorganismes analysés a été évaluée en fonction de la présence ou l'absence de zones d'inhibition. Les diamètres des zones d'inhibition vis-à-vis des bactéries, des champignons et des levures sont représentes respectivement dans les tableaux 2 et 3.

Tableau 2. Diamètres des zones d'inhibition des bactéries obtenues avec l'ester malonique **2** synthétisé.

Composé testé (µg/disque)	Diamètres de zone d inhibition * (mm)	
	Bactéries à gram + *Bs*	Bactéries à gram - *Se*
20	12	7
60	16	14

* Le diamètre des disques est compris dans la zone d inhibition

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

− Absence de l activité Inhibitrice
Bs : *Bacillus subtilus* , *Se* : *Salmonella enterica*

Tableau 3: Zones d'inhibition des champignons et des levures obtenues avec l'ester malonique **2** synthétisé.

Composé testé (µg/disque)	Diamètres de zone d inhibition * (mm)		
	Champignons		Levures
	Fc	*Mr*	*Ca*
20	−	8	8
60	−	10	8

* Le diamètre des disques est compris dans la zone d inhibition.
Fc : *Fusarium culmorum* ; *Mr* : *Mucor romannianus*; *Ca*: *Candida albicans*
− Absence de l'activité inhibitrice

Les résultats du Tableau 2 montre que l'ester malonique **2** testé présente une activité antibactérienne remarquable contre la bactérie Gram+ *Bacillus subtilus* (*Bs*) avec un diamètre d'inhibition de l'ordre de 12-16 mm et une activité moins importante pour la bactérie Gram- (*Salmonella enterica (Se)*. Ceci montre que les bactéries Gram+ et Gram–sont sensibles à ce composé. En ce qui concerne l'activité antifongique (Tableau 3), la zone d'inhibition maximale a été observée contre le champigion *Mucor ramannianus (Mr)* (8-10 mm) suivie d'une activité relativement faible de la levure *Candida albicans (Ca*) (8 mm). Aucune activité n'a été détectée contre les champignons *Fusarium oxysporum (Fc).*
Nous avons aussi noté que cette activité augmente avec l'augmentation la concentration de l'ester testé. La présence de 10 atomes de chlore , élément essentiel d'agents antibactériens et antifongiques dans la structure de cet ester, sont probablement responsables de son activité antimicrobienne.

Activité antioxydante

L'activité antioxydante *in vitro* de l'ester malonique **2** synthétisé a été évaluée par le test au radical DPPH. Ce composé fut l'un des premiers radicaux libres utilisé pour étudier la relation structure-activité antioxydant des composés phénoliques (Blois, 1958 ; Brand-Williams, 1995) .
La cinetique de reduction du DPPH à la concentration de 25µg/mL en ester **2** testé et de l'antioxydant de référence BHTest suivie au cours du temps jusqu'a l'obtention de la valeur du temps effectif TE50, correspondant à une reduction de 50% de l'activite (de l'absorbance) du DPPH dans le milieu reactionnel.
Le profil cinetique obtenu révèle une activite antiradicalaire fortement dépendante du temps. Plus le temps augmente, plus le pourcentage d'inhibition de DPPH est important,soit pour l'ester malonique ou pour le BHT. Les Figs. 2a, 2b illustrent cet effet dans le cas de l'ester malonique **2** et de l'antioxydant standards BHT pour une concentration de 25 µg/mL.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

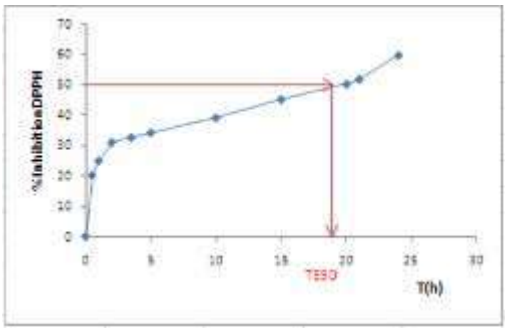


Fig. 2a. % d'inhibition du DPPH du temps de l'ester malonique **2**

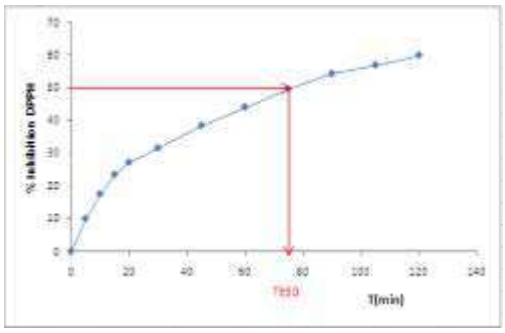


Fig. 2b. % d'inhibition du DPPH en fonction du temps de BHT

A partir de la courbe traçant la relation entre le pourcentage d'inhibition du radical DPPH (I% DPPH) et le temps de réaction, on en déduit par interpolation graphique le temps TE50 nécessaire pour réduire 50% de DPPH.
On remarque que l'ester réduit très lentement le radical libre DPPH, Le temps effectif TE50 de ce composé correspondant à la réduction de 50% de ce radical est de l'ordre de 19.4h, et qui est relativement très lent comparé à celui de BHT dont la valeur est de l'ordre de 75min .
Les valeurs TE50 déterminées exprimant le temps efficace nécessaire pour le piégeage et la réduction de 50% de DPPH en dissolution dans du méthanol sont résumés dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Valeurs du temps efficace TE50 de l'ester malonique **2** et du BHT

composé/Standard	TE50
Ester malonique	19,4h
BHT	75min

Les résultats du Tableau 4 montrent que l'ester malonique **2** possède une activité antioxydante laquelle est moins efficace que celle de l'antioxydant standard BHT.
La présence d'un hydrogène adjacent à deux carbonyles dans l'ester malonique **2** peut expliquer l'activité de piégeage du radical DPPH .En présence du radical libre DPPH l'atome H est transféré sur ce dernier alors transformé en une molécule stable DPPHH (Molyneux, 2004 ; Sanchez-Moreno, 1998) , ceci provoque une diminution de la concentration du radical libre et également l'absorbance au cours du temps de réaction jusqu'à l'épuisement de la capacité d'antioxydant donneur d'hydrogène (Villano et al., 2007).
En ce qui concerne les structures moléculaires, l'efficacité du BHT est principalement due à la présence des groupements hydroxyles dans sa structure. Par contre l'absence de ces groupements dans la structure de l'ester d'une part, et sa faible solubilité dans les solvants organiques d'autre part sont probablement responsables du faible pouvoir antioxydant de cet ester. Il a été démontré que les molécules telles que l'acide ascorbique, Butylhydroxyanisol (BHA) et Butylhydroxytoluène (BHT) présentent une importante efficacité antiradicalaire en raison de leurs groupes hydroxyles, leur permettant de céder l'hydrogène au radical DPPH (Bondet et al., 1997).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Conclusion:

Dans cette étude nous avons présenté une voie facile pour la formation d'un dérivé d'ester malonique très réactif, le phénylmalonate de dipentachlorophényle, possédant une activité antibactérienne et antifongique. Cette activité dépend de la concentration de l'ester testé.

Par ailleurs, ce composé présente également une légère activité antioxydante vis-à-vis du radical libre DPPH due à la faible solubilité de cet ester dans les solvants organiques..

De ce fait, une étude plus approfondie sera nécessaire sur le choix des conditions optimales permettant de suggérer l'utilisation de cet ester dans le domaine agroalimentaire et pharmaco-médical.

References:

Balouiri, M., Sadiki M., Ibnsouda, S.K. (2016*), Methods for in vitro evaluating antimicrobial Activity*, A review. Journal of Pharmaceutical Analysis 6: 71-79.

Berber I, Cokmus C, Atalan E. (2003), *Comparison of Staphylococcus spp. cellular and extracellular proteins by SDS-PAGE*, Microbiology 72(1): 54-9.

Blois M.S. (1958), *Antioxidant determinations by the use of stable free radical*, Nature, 181: 1199-1200.

Bondet V., Brand-Williams W., Berset C. (1997), *Kinetics and mechanisms of antioxidant activity using free radical method*. LWT-Food Sci Technol., 30(6):609-15 .

Brand-Williams W., Cuvelier M.E., Berset C. (1995), *Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity*, Lebensmitel–Wissenschauft und Technologie 28: 25-30

Gülçin İ, Oktay M,, Kireçci.E, Kufrevioglu OI. (2003), *Screening of antioxidant and antimicrobial activities of anise (Pimpinella anisum L.) seed extracts*,Food Chem. 83(3): 371-82.

Gülçin İ, Küfrevioğlu Öİ, Oktay M., Büyükokuroglu M.E. (2004), *Antioxidant, antimicrobial, antiulcer and analgesic activities of nettle (Urtica dioica L.)*. J Ethnopharmacol 90(2-3):205-15.

Gülçin, I., Tel, A.Z. and Kirecci, E. (2008*), Antioxidant, antimicrobial, antifungal and antiradical activities of Cyclotrichium niveum (Boiss.) Manden and Scheng*. International Journal of Food Properties 11(2): 450-471.

Harififar F., Moshafi M.H., Mansouri S.H, Khodashenas M., Khoshnoodi M. (2007), *In vitro evaluation of antibacterial and antioxidant activities of the essential oil and methanol extract of endemic Zataria multiflora Boiss*. Food Control 18: 800–805.

Huhn M., Somfai E., Szabo G., Resofszki G.(1976), A *process for the preparation of penta-halo gephenyl malonates*, Ger. Offen. 26 27 709.

Dvortsak P. Resofsky G., Huhn M., Zalantai L., Kiss A. I. (1976), *Reactions of pentachlorophenyl esters of malonic acid derivatives—II. Preparation and investigation of pyrimidine betaines,* Tetrahedron 32(17):2117-2120.

Lai L.S., Chou S.T., Chao W.W. (2001), *Studies on the antioxidative activities of Hsian-tsao (Mesona procumbens Hemsl) leaf gum*, J Agric Food Chem., 49(2): 963-8.

Malki F., Touati A., Rahal S., Moulay S. (2011*), Total synthesis of novel monocyclic pyrimidinium Betaïnes with fatty alkyl chains*, Asian Journal of Chemistry, 23 (3): 961-967.

Malki F., Touati A. , Moulay S. (2014), *Extraction and Recrystallization of Mesoionic Pyrimidinium Betaïne*s. International Journal of Chemical Engineering and Applications, 5 (2):151-154.

Malki F., Touati A. , Moulay S. (2015) , *Use of Column Chromatography for Quantitative Isolation of Mesoionic Pyrimidinium Betaïnes,* Int'l Journal of Research in Chemical, Metallurgical and Civil Engg. 2(1): 29-32.

Malki F., Touati A., Moulay S. (2017), *Comparative Study of Antioxidant Activity of Some Amides. J. Anal. Pharm. Res.,* 5(3):1-5.

Malki F., Touati A. (2019), Study of antioxidant activity of pyrimidinium betaines by DPPH radical scavenging method, *J. Anal. Pharm. Res.* 8(2): 33–36.

Malki F., Touati A. (2019*), In vitro inhibitory potential of two synthesized fatty amides derivatives against some microbial pathogens,* Novel Research in Microbiology Journal. 3(1): 281-285.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Malki F., Touati A. (2019*),,* Effect Of Reaction Conditions On The Synthesis Of Mesoionic Betaines Containing A Pyrimidine Moiety, International Journal of Advances in Science Engineering and Technology,): -7(4): 35-38.

Mitscher L.A., Pillai SP, Gentry E.J., Shankel D.M. (1999), Multiple drug resistance, *Med Res Rev.* ,19(6): 477-96.

Molyneux P. (2004), *The use of stable free radical diphenylpicrilhydrazyl (DPPH) for estimating antioxidant activity*, Songklanakarin J. Sci. Technol., 26 (2):211-219.

Narasimhan B, Narang R, Judge V, Ohlan R, Ohlan S. (2007), *Synthesis, antimicrobial and QSAR studies of substituted anilides*,ARKIVOC.; xv: 112-26.

Preethi, R, ; Devanathan, V.V. , Loganathan, M. (2010), *Antimicrobial and Antioxidant Efficacy of Some Medicinal Plants Against Food Borne Pathogens*, Advances in Biological Research 4 (2): 122-125.

Sanchez-Moreno C., Larrauri Jose A., Saura-Calixto F. A, (1998), *Procedure to Measure the Antiradical Efficiency of Polyphenols.* Journal of the Science of Food and Agriculture 76(2): 270-276.

Shirling, E.B. and Gottlieb, D. (1966), Methods for Characterization of *Streptomyces* species, International Journal of Systematic Bacteriology16(3): 313-340.

Thomas M.J. (1995),*The role of free radicals and antioxidants: how do we know that they are working?* Crit Rev Food Sci Nut. 35(1-2):21-39.

Villano D., Fernandez-Pachon M.S., Moya M.L., Troncoso A.M. et Garcia-Parrilla M.C. (2007), *Radical scavenging ability of polyphenolic compounds towards DPPH free radical*. Talanta 71: 230–235.

Yala D., Merad A. S., Mohamedi D., Ouar Korich M. N. (2001), *Classification et mode d'action des antibiotiques,Médecine du Maghreb,* n° 91.

Zhang L., **Pornpattananangkul D., Hu C.-M. J. , Huang C.-M**. (2010), *Development of Nanoparticles for Antimicrobial Drug Delivery*. Current Medicinal Chemistry17: 585-594.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

L'EFFET DES PARAMETRES PHYSICO- CHIMIQUE SUR L'ACTIVATION DU CHARBON. APPLICATION A L'ADSORPTION DU METAUX LOURDS.

Djezzar. Zohra
Doctorant, Département de Chimie Industrielle, Laboratoire de chimie industrielle, Université de Biskra, Biskra 07000, Algérie
E-mail : zohra.djezzar@univ-biskra.dz

Aidi. Amel
MCA, Département de Chimie Industrielle, Laboratoire de chimie industrielle, Université de Biskra, Biskra 07000, Algérie
E-mail : a.aidi@univ-biskra.dz

Fadel. Ammar
MCA, Département de Chimie Industrielle, Laboratoire de chimie industrielle, Université de Biskra, Biskra 07000, Algérie
E-mail : am.fadel@univ-biskra.dz

Résumé :

Le développement des procédés d'adsorption sur le charbon actif est un domaine de recherche d'actualité. Pour cela, la préparation des charbons activés possédant des propriétés spécifiques attirent de plus en plus l'attention des chercheurs. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail qui porte sur une étude expérimentale, d'une part de la préparation de charbon brute et actif par l'acide phosphorique (H_3PO_4) et le citron naturel en fonction de déférentes volumes (20, 40, 60, 80 et 100ml), concentrations (0.2, 0.4, 0.8 et 1 M), et déférents temps d'agitation (15, 30, 45 et 60min), à partir **des algues vertes** de la région de M'Chouneche wilaya de Biskra. Et d'autre part, la connaissance de la performance et l'efficacité de charbon actif dans la rétention du **fer totale** par l'adsorption par rapport aux algues brutes. Les essais ont été réalisés en solution synthétiques de fer totale d'eau distillée. Les résultats obtenus via des méthodes d'activation appliquées à ces algues montrent une bonne capacité d'adsorption du fer totale c'est pour les algues brute.

Mot clé : Les algues, charbon actif, agents activant, paramètres physico-chimiques, fer totale.

Introduction :

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, et sont néfastes pour l'environnement, la faune et à la flore au même temps.

Dans la liste des polluants les plus dangereux, figurent les métaux lourds. Ces derniers présents dans les eaux usées polluées sont produits par une variété d'activités industrielles liées à l'exploitation minière, à la transformation des métaux, et à l'utilisation de substances contenant des métaux. La pollution de l'environnement par les effluents contenant des métaux lourds est une grande préoccupation **(Bouchelkia, 2015)**, Il est donc indispensable de les

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

éliminer totalement ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes. Au cours de ces dernières décennies, de nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées **(Sedira, 2013)**, mais l'une des techniques les plus efficaces reste l'adsorption de polluants par des matériaux poreux. Le charbon actif est le matériau poreux le plus utilisé pour traiter les effluents riches en métaux lourds en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption **(Drissa, 2009).**

Problematic :

Notre travail a pour principaux objets d'éliminer un métal toxique tel que le fer total par adsorption sur un support obtenu à partir des produits naturels à savoir les algues algériennes (les algues vertes d'oued Abyadh de M'chouneche wilaya de Biskra). Le principe de notre choix se fonde essentiellement sur des considérations purement économiques, car nous sommes toujours à la recherche de matériaux naturels, n'ayant aucune utilité évidente pour les valoriser, en les utilisant ; soit à l'état brut ou après certaines opérations ne nécessitant pas de grand investissement en apport d'énergie ou de matière, afin d'une amélioration notable de leur efficacité car le degré d'investissement conditionnera le choix d'un support donné.

Materials and methods :

1- **Les équipements utilisés :** étuve ; broyeur ; tamiseuse ; balance ; agitateur ; four programmable (four à moufle) ; Spectrophotomètre UV-Visible.
2- **Les produits :** Citron naturel ; Acide phosphorique (H_3PO_4) de (85%) ; Solution synthétique du fer total ; Les algues vertes brute (Fig. 1).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)



Fig1. Les algues d'oued Abyadh de M'Chouneche (Biskra).

3- la méthodologie de la préparation du charbon actif à partir des algues :

3-1- La purification : Le matériau qui a subi un traitement de préparation préalable, est les algues. Il a été lavé abondamment avec l'eau de robinet, puis avec de l'eau distillée jusqu'à la disparition de l'odeur et l'obtention d'une eau de rinçage claire, et séché sur une planche à l'air libre. Un échantillon d'environ **350g** est placé dans un four et chauffé à **200°C** durant **1h**, suivie d'une étape de refroidissement pendant **30min**. On obtient un matériau sec, d'une couleur vert homogène avec une perte de poids environ de **10%**. Le produit obtenu sous forme de matière première, broyer pendant un temps suffisant pour arriver à réduire les dimensions de grains et obtenir une poudre pour le besoin des études de laboratoire. Les particules dont le diamètre se situe entre l'intervalle de **0,035** et **0,071 µm** sont sélectionnées par tamisage du fait qu'il présente un taux d'adsorption élevé par rapport à d'autres dimensions supérieures.

3-2- L'activation par l'acide phosphorique et le citron naturel :

Pour étudier l'effet du taux d'imprégnation dans l'acide phosphorique (H_3PO_4) et le citron naturel ($C_6H_8O_7$) sur l'efficacité du charbon actif on agit comme il est indiquent ci-dessous :

Pour chaque activant, tous les échantillons bruts ont le même poids de **2 g** et avec une burette on ajoute l'acide phosphorique H_3PO_4 (85%), le citron naturel et agitation fortement pour avoir des pates homogènes. Pour cela on a pressé le citron, préparé la solution d'acide phosphorique et changé les conditions d'activation : différents volumes d'acide phosphorique

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

et citron, différents concentrations pour les même agents activant et différents temps d'agitation :

a) Différents volumes d'acide phosphorique et citron naturel :

Pour cela, 2 g de chaque échantillon brute ont été mélangés avec la solution de H_3PO_4 (**0.2N**), et le citron naturel. Le temps de contact initialement fixé à **30 min** avec agitation à température ambiante. On change les volumes (**20ml, 40ml, 60ml, 80ml, 100ml**).

b) Différentes concentrations d'acide phosphorique et citron naturel :

2 g de chaque échantillon brute ont été mélangés avec **60 ml** de la solution de H_3PO_4, et le citron. Le temps de contact initialement fixé à **30 min** avec agitation à **température ambiante.** On change les concentrations (**0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1M**).

a) Différents temps d'agitation :

La même chose, **2 g** de chaque échantillon brute ont été mélangés avec **60 ml** de la solution de H_3PO_4 (**0.2N**), et le citron (**0.2N**) à température ambiante. On change le temps d'agitation (**15, 30, 45, 60min**).

3-3- La pyrolyse et lavage :

Cette imprégnation des échantillons est suivie d'une filtration ; puis ; on les met à une température **110 °C** pendant **24 heures** dans une étuve. Après séchage, les matériaux sont placés dans un creuset en céramique et pyrolyses à **600°C** pendant 3heures dans le four à moufle. Le four est préchauffé à la température désirée pendant au moins **3 heures** avant le début de l'essai pour obtenir une température en régime permanent. Cette étape consiste en la production d'un précurseur carboné par pyrolyse simple en absence d'oxygène, à débloquer les pores existant dans la structure des algues, à dégager les matières volatiles et enfin l'obtention d'un matériau de base en vue d'une production d'un charbon actif. Le charbon obtenu après carbonisation et activation est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, jusqu'au pH neutre (pH=7). Ainsi le charbon activé chimiquement est prêt à l'emploi.

3-4- Préparation de la solution mère de fer correspondant à 4 g/l :

Cette solution peut être préparé à partir d'ammonium- fer (II) sulfate hexa hydraté $(NH_4)_2Fe\ (SO_4)_2.\ 6H_2O$. appelé **sel de Mohr. 2,8088 g** dans 100 ml d'eau distillé.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

3-5- Description des essais d'adsorption de fer totale sur les charbons actifs :

Tous les essais d'adsorption sont réalisés dans le laboratoire Algérienne des eaux (ADE), suivant un même protocole expérimental :

- Dans un bécher de 100 ml on introduit un volume de 50 ml de solution du fer de concentration **4 g/l** et une masse 0.02 g de charbon actif. On utilise un agitateur pour l'agitation pendant 15 minutes. Après chaque essai d'adsorption on fait la séparation solide liquide entre le charbon actif et la solution du fer sur papier filtre.
- On ajoute à la solution du fer 1 ml de la solution chlorhydrate hydroxylamine, 2 ml de tampon acétate et 2 ml de la solution phénantroline et conserver pendant 15 min à l'obscurité. On mesure l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV VIS.

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation suivant :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)\,V}{m} = \frac{X}{m} \qquad (1)$$

Où :

C_0 : Concentration initiale de soluté (mg/l); C_e : Concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).

q_e : Quantité adsorbé à l'équilibre (mg/g) ; m : Masse de l'adsorbant (g).

X : Masse adsorbée (mg) ; V : Volume de la solution (L).

Pour quantifier le phénomène d'adsorption un rendement d'élimination de fer est défini par :

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \qquad (2)$$

Résulta and discussions :

1- L'effet des paramètres physico- chimique sur la capacité et le rendement d'adsorption :

Afin de déterminer le volume et la concentration nécessaire de l'acide phosphorique et citron et le temps d'agitation pour activer un bon charbon actif et d'étudier l'effet de la carbonisation et l'activation sur l'adsorption de fer totale, nous avons testé trois types d'échantillons, à savoir ; algue brute sans carbonisation et avec carbonisation, et charbon actif de différents volumes et concentrations de l'agent activant et différents temps d'activation, dans le but de voir la capacité de rétention de fer totale.

Les résultats obtenus des expériences d'absorption sont cité ci-dessous :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

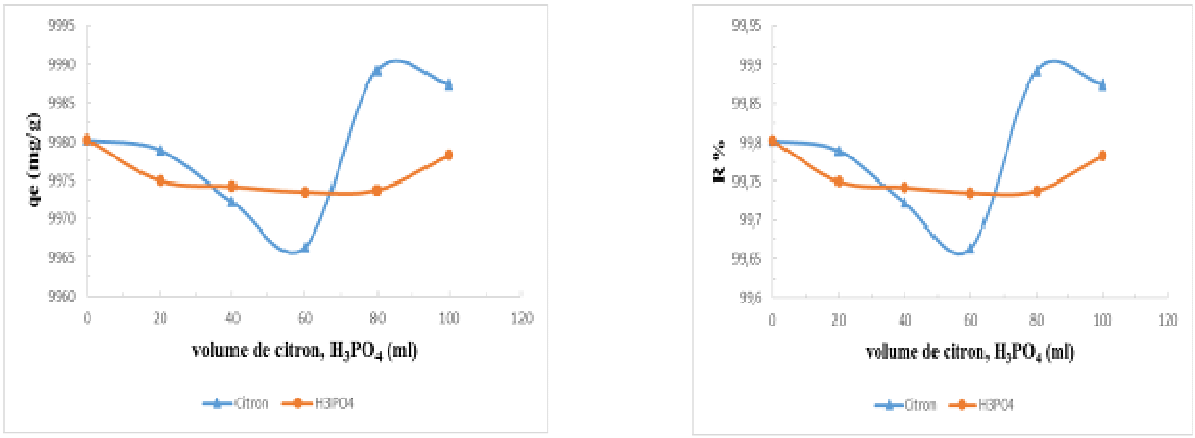


Fig2. L'effet de différents volumes de H_3PO_4 et le citron sur la capacité et le rendement d'adsorption du fer totale.

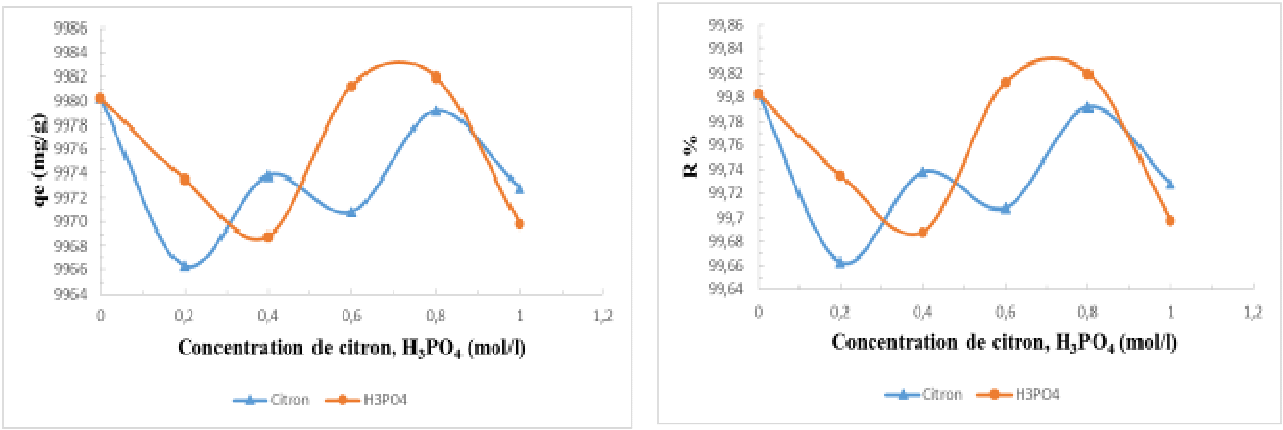


Fig3. L'effet de différentes concentrations de H_3PO_4 et le citron sur la capacité et le rendement d'adsorption du fer totale.

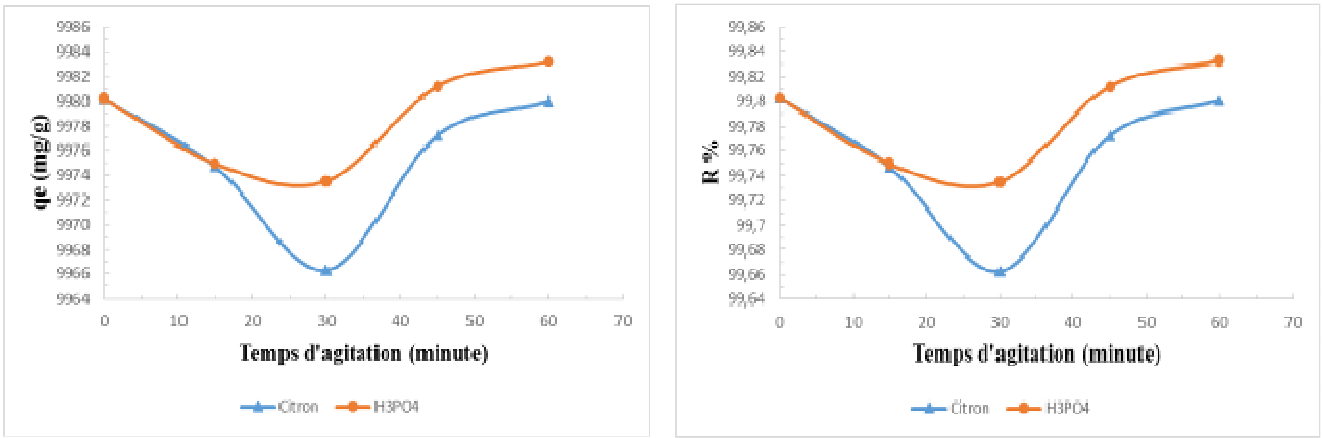


Fig4. L'effet de différents temps d'agitations sur la capacité et le rendement d'adsorption du fer totale.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Pour les algues vertes brute : L'adsorption du fer est **7,143** mg/l

À partir de ces figures et les résultats obtenus via une série d'essais étudiés, les algues vertes brute a montré une bonne efficacité comme celle du charbon noir et activé par le citron et l'acide phosphorique avec une faible différence. De point de vu économique, les algues vertes brutes constituent une source très intéressant et efficace pour l'élimination de fer totale.

2- Modélisation cinétique :

La maîtrise des cinétiques d'adsorption devient de plus en plus importante avec l'utilisation de cycles de plus en plus rapides des procédés industriels d'adsorption.

Les cinétiques d'adsorption des grains d'adsorbant peuvent être mesurées par des techniques microscopiques et des techniques macroscopiques **(Marzouk Trif ,2012).**

Pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de ce charbon actif dans le domaine d'adsorption. Nous avons adopté deux modèles de cinétique : Ces modèles sont : modèles de pseudo-premier-ordre (PPO), de pseudo-second-ordre (PSO).

2-1- Le modèle de pseudo premier ordre (PPO) :

En 1898, Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo premier ordre exprimé par la relation **(Marzouk Trif ,2012) :**

$$k_1(qe - qt) = \frac{dq}{dt} \qquad (3)$$

Où :

k_1 : Constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption du fer sur l'algue brute en (min^{-1}) ; q_e : Quantité du fer adsorbée à l'équilibre en (mg/g).

q_t : Quantité du fer adsorbée à l'instant t en (mg/g) ; t : Temps de contact en (min).

-La linéarisation de l'équation précédente donne : $\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$ (4)

- On trace ln (qe-qt) = f(t), on obtient une courbe qui donne k_1 et qe. Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption.

2-2- Le modèle de pseudo second ordre (PSO) :

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante (**Benamraoui, 2014**):

$$k2\,(qe - qt)^2 = \frac{dq}{dt} \qquad (5)$$

Où :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

k2 : Constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du fer sur l'algue brute en (g/mg/min) ; qe : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g),

qt : quantité adsorbée au temps t en (mg/g) ; t : temps de contact en (min).

Après intégration on obtient :

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k2 - qe^2} + \left(\frac{1}{qe}\right).t \qquad (6)$$

- On trace t/qt = f(t).

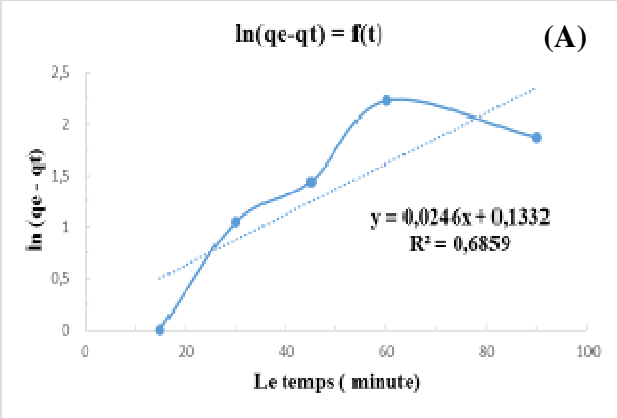


Fig5. Modélisation de la cinétique d'adsorption du fer totale sur les algues vertes brutes. (A) : Cinétique du pseudo premier ordre ; (B) : Cinétique du pseudo premier ordre.

Table 1. Valeurs des coefficients des deux modèles cinétiques linéarisés avec résultats expérimentaux.

Cinétique du pseudo premier ordre			**Cinétique du pseudo second ordre**		
q_e	K_1	R^2	q_e	K_2	R^2
9982,1425	0,0246	0,6859	9982,1425	0,0001	1

Le meilleur modèle établi, pour l'étude de la cinétique d'adsorption, est choisi selon le facteur de corrélation. Plus, ce facteur est élevé, plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption.

À partir les résultats de la figure, nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de pseudo-second-ordre, avec un facteur R^2=1 ce qui confirme la linéarité des courbes. On peut en déduire donc, que le modèle de pseudo-second-ordre est celui qui décrit mieux le processus de l'adsorption du fer totale sur les algues vertes.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Conclusion :

De ce fait, la partie expérimentale a compris les étapes suivantes :

Dans la première étape, nous avons préparé un charbon actif à partir des algues vertes d'oued Abyadh de M'chouneche wilaya de Biskra à travers l'activation chimique par l'acide phosphorique (H_3PO_4) et le citron naturel avec différentes conditions d'activation, tel que le volume d'imprégnation, le temps d'agitation et la concentration d'activant.

Puis la première étape, une étude préliminaire de mécanisme d'adsorption de fer totale par ce charbon actif préparé et le comparer au charbon brut et les algues brute afin de connaitre la capacité d'adsorption.

Les résultats obtenus montrent que, les algues brutes étudiées possèdent une meilleure capacité d'adsorption de fer totale par rapport au charbon brut et actif.

Le modèle cinétique qui décrit mieux le processus de l'adsorption du fer totale sur les algues vertes est celui de pseudo second ordre (PSO) avec un facteur de corrélation $R^2=1$.

Notre contribution ouvre la voie à des investigations futures pour la valorisation des matériaux peu coûteux à savoir les algues vertes en les exploitants dans le domaine d'épuration des eaux polluées pour préserver un environnement sain et vivable.

References :

Bouchelkia Nasma. *(2015), Etude de l'élimination du plomb, du Zinc et du cadmium par adsorption sur un charbon actif préparé à base des noyaux de jujube, Thèse de Magister en génie des procédés, Université A.MIRA-BEJAIA.*

Nora Sedira*. (2013), Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Thèse de Magister en chimie physique et analytique, université de Mohamed Chérif Massaaadia Souk-Ahras.*

Drissa Bamba1*, Bini Dongui1, Albert Trokourey2, Guessan Elogne Zoro1 Grah Patrick Athéba2, 3, Didier Robert3, Jean Victor Wéber. *(2009), Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron, J. Soc. Ouest-Afr. Chim (2009) 0(28) : 41 – 52.*

Ikhlass Marzouk Trif. *(2012), Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. Autre. Université Paris-Est, Français. ffNNT : 2012PEST1149ff. fftel-00807936ff.*

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Benamraoui Faouzia. *(2014), Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Thèse de Magister en génie chimique, Université FERHAT ABBAS SETIF-1 UFAS (ALGERIE).*

Khalfaoui Amel.*(2012), Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane, mémoire de doctorat en génie de procédés, université de Mentouri de Constantine.*

Imene Chaabna.. *(2017), Etude de l'Elimination des ions Cr(VI) par des Procédés Physico-chimiques Application aux Eaux de Chromage, mémoire de doctorat 3ème cycle en chimie, Spécialité : Chimie Analytique et Environnement, Université des FRERES Mentouri-Constantine.*

D.M. RUTHVEN*. (1984), principles of adsorption and adsorption process, Ed. J. Wiley, New York.*

J. Wante. *(1995), Métaux Lourds Délicate Epuration, Belgian Business & Industrie. Dossier Ecotop. (juin 1995): 87-91.*

M. Dietrich Klinghardt*. (le 14 mai (1998), Les métaux lourds et leurs effets sur la santé, Conférence à l'Ecole Polytechnique de Zurich.*

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Caractérisation physico-chimique de l'huile végétale de *Pistacia lentiscus* L. dans l'Est Algérien

Sabah Chermat
PhD, Laboratoire Projet Urbain Ville et Territoire (LPUVIT), Université Ferhat Abbas Sétif- Sétif, Algeria. s.chermat@univ-setif.dz

Louiza. Ouksel
PhD, Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux (LEM), Université Ferhat Abbas, Sétif-1, Algeria. l.ouksel@univ-setif.dz

Meriem Taguemount
Dr. Université Ferhat Abbas, Sétif-1, taguemountrima@gmail.com

Salima Messahli
Dr. Université Ferhat Abbas, Sétif-1, salimessahli@yahoo.fr

Résumé

Pistacia lentiscus L. est une espèce végétale abondante dans toute la région méditerranéenne, notamment en Algérie. Ses fruits matures nous offrent à travers l'oléiculture l'huile de lentisque dont les vertus thérapeutiques sont importantes et connues depuis très longtemps dans l'Est Algérien. Du faite de son exploitation excessive de cette espèce, nous nous sommes intéressés à la valorisation de cette huile via la caractérisation physico-chimique de plusieurs échantillons collectés dans la région de Sétif et de Bédjaia. Les résultats obtenus sont différents d'un échantillon à un autre, pour l'absorbance les valeurs sont comprises entre 3,5 et 3,7 pour K232 et entre 0 ,5 et 0,8 pour K270. Les valeurs de densité sont comprises entre 0,914 et 0, 919, les valeurs d'indice de peroxyde sont entre 3,9 et 19,8meq d'O2/kg d'huile. Pour l'indice d'acide et d'acidité les valeurs sont respectivement comprises entre (20,19 et 58,24) et (11,38% et 32,84%). A travers cette étude physicochimique, nous présentons les premiers résultats de la valorisation de l'huile de *Pistcicia lentiscus* L.

Mots clés : Huile végétale, *Pistacia lentiscus* L., Caractérisation physico-chimique.

1.Introduction:

Le monde des végétaux est plein de ressources et de vertus, d'où l'homme puise non seulement sa nourriture mais aussi des substances actives. Depuis toujours les plantes médicinales sont de plus en plus recherchées et utilisées en s'appuyant sur des valeurs sures, testées par nos ancêtres. Leurs nombreuses vertus, leurs confèrent une place importante dans la thérapie traditionnelle

En Afrique du Nord, les végétaux constituent une part très importante des ressources génétiques locales à valeurs pastorales, fourragères, alimentaires, aromatiques et médicinales (Amirouche, 2008, Bensalem, 2015). Le traitement par les plantes et ses extraits, est reconnu pour sa facilité d'utilisation, son efficacité ainsi que ses bienfaits incontestables. L'Algérie, par sa situation géographique stratégique, bénéficie d'un patrimoine floristique très riche et

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

diversifiés en plantes médicinales qui poussent en abondance dans les régions côtières, montagneuses et également steppiques et sahariennes**.** La flore algérienne compte 3139 espèces réparties dans de 150 familles botaniques parmi lesquelles 653 espèces sont endémiques (Ozenda, 1977). Ce qui a donnée à la pharmacopée traditionnelle une richesse inestimable au sein de la société algérienne et particulièrement sétifienne ou l'utilisation des huiles végétales du pistachier est très ancien et préconisée dans le traitement de plusieurs maladies.

La production des corps gras alimentaires et plus particulièrement d'huile d'origine végétale a été l'une des préoccupations de l'homme depuis la haute antiquité (Lanfranchi et Bui Thi Maï, 1998)

Les fruits de Pistachiers, produisent des huiles comestibles à propriétés pharmacologiques inestimable. Elles sont très utilisées dans la pharmacopée algérienne comme antiparasioatire contre la leishmaniose, traitement des brûlures, problèmes respiratoires, allergies et contre les ulcères de l'estomac (Chermat et *al.* 2015). De même, l'huile et sa fraction insaponifiable jouent un rôle important dans le processus de guérison des maladies de la peau (Boulebda et *al.* 2009). Sa richesse en acides gras insaturés tels que l'acide oléique et linoléique (Ucciani,1995) lui permet d'être considérée comme une bonne source nutritionnelle par le maintien des taux de cholestérol total dans ses limites normales (Maarouf et al ., 2008).

Actuellement dans les hautes plaines sétifiennes on assiste à une exploitation intensive des huiles extraite localement de fruits d'une espèce autochtone appelé pistachier lentisque «*Pistacia atlantica* L.».

2.Problematique:

Les huiles végétales extraites de *Pistacia lentiscus* sont réputées pour leurs larges utilisations en médicine traditionnelle, elles sont peu connues sur le plan scientifiques, aucune étude en ce qui concerne leurs compositions physico-chimiques n'a été menée jusqu'à présent. Il est important de noter qu'en Algérie la plus part des travaux sur le pistachier sont portés principalement sur des études morpho-écologiques parmi lesquelles l'étude de Belhadj et al. (2008), Ait said et *al.* (2011), Mehdeb (2011), Benabdallah (2012); Allam (2013) Boudouaya et al. (2015) et Berrichi et *al.* (2017). Rares sont des études ethnobotaniques et biochimiques nous citons le travail de Yousfi et *al.* (2003); Benabdallah et *al.* (2015) et Benhamou (2008). Concernant l'huile fixe, mis à part le travail réalisé par Belfadel (2009) sur l'huile de *Pistacia lentiscus*, qui complète le travail de Dob *et al.* (2006). portant sur composition chimique de l'huile essentielle de *Pistacia lentiscus* L., aucune étude n'est réalisés sur l'huile végétale extraite de fruits du pistachier de l'Atlas Algérien ni sur l'huile de lentisque.

Ce travail vise à approfondir et compléter ces études par la caractérisation physico-chimique des huiles extraites .de *Pistacia atlantica* Desf. et *Pistacia lentiscus* L. appartenant à la famille des *Anacardiaceae*. Sachant qu'en Algérie le genre *Pistacia* est représenté par 4 espèces, en l'occurrence *Pistacia lentiscus* L. (Darou) et Pistacia Atlantica Desf. (Betoum) qui constituent l'unique source de l'huile fixe extraite des fruits.

L'évaluation des propriétés Physico-chimique comme le traitement phytothérapeutique , demeure une tache très utile et l'une des plus intéressantes pistes à explorer, en particulier pour les plantes d'une utilisation particulière dans la médecine dite conventionnelle.

C'est dans cette perspective que nous sommes intéressés à étudier ces huiles très précieuses extraites de deux espèces du genre *Pistacia* et poussant à l'état spontané dans notre région, et qui sont fréquemment employées par la population .locale .sous un seul nom, dans le but de

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

signaler et d'éclaircir la confusion entre ces deux huiles par leur valorisation physico-chimique.

3.Materials and methods:

Notre étude pratique est axée sur l'evaluation de la qualité des huiles de lentisque extraites dans trois région dans le Nord–Est Algérien en utilisant une analyse physicochimique selon les normes de la pharmacopée européenne ,conseil oléicole internationale et d'autres études à titre comparatif.

3.1.Matériel végétal:

Les trois échantillons retenues proviennent de différemment de la wilaya de Sétif dont l'extraction est moderne et les deux autres de la wilaya de Bejaïa ,elles sont extrais traditionnellement

- Récolte des baies de lentisque :

Le choix des fruits a été porté sur des arbustes dont les baies étaient noir ou semi-noir en évitant le stade vert ou rouge.

Effeuillage : cette opération a été effectuée manuellement dans le but de se débarrasser des rameaux et des feuilles récoltées avec les fruits.

Lavage : les baies ont été lavées avec de l'eau courante pour éviter d'éventuelles contaminations et éliminant les baies moisies qui flottent sur l'eau.

Broyage et malaxage : les baies de lentisque ont été ensuite écrasées, y comprises les enveloppes et les graines, et malaxées pour les transformer en une pâte. un peu d'eau froide a été ajouté en triturant soigneusement le mélange.

Décantation : le mélange obtenu a été versé dans une jarre contenant de l'eau froide. Dans cette étape l'huile remonte naturellement à la surface puisque sa densité est inférieure à celle de l'eau. Généralement, 30 à 36 heures sont nécessaires pour cette opération.

3.2.Méthodes d'analyses

Des analyses physicochimiques concernant les absorbances K232, K270, la densité, l'acidité, l'indice d'acide et l'indice de peroxyde ont été réalisées :

- Indices physiques

Sont des paramètres qui servent à évaluer la qualité générale des huiles.

-Absorbance dans l'ultra-violet : l'oxydation des corps gras, en particulier ceux contenant l'acide linoléique, conduit à la formation d'hydroxy peroxyde linoléique, un diène conjugué qui absorbe au voisinage de 232 nm si l'oxydation se poursuit, il se forme «des produits secondaires» en particulier des dicétones et des cétones insaturés qui absorbent vers 270 nm. L'extinction à 232nm et à 270 nm d'un corps gras brut peut donc être considérée comme une image de son état d'oxydation.

-Densité : c'est le rapport de la masse d'un certain volume d'huile à 20°C, et la masse d'un volume égal d'eau distillée à la même température.

Le principe de cette opération est d'effectuer des pesés successives de volume égal d'huile et d'eau.

- Indices chimiques: c'est un ensemble des paramètres qui indiquent la qualité des huiles**.**

- Indice d'acide (I.A) : IA est le nombre qui exprime, en milligrammes la quantité d'hydroxyde de potassium nécessaire pour neutraliser les acides libres présents dans 1 g de la

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

substance (corps gras). Le principe de cette analyse consiste à neutraliser les acides libres par une solution alcoolique d'hydroxyde de sodium/potassium titrée.

- Indice de peroxyde :la valeur d'indice de peroxyde IP est le nombre qui exprime en milliéquivalents d'oxygène actif, la quantité de peroxyde contenue dans 1000 g de la substance. Ce paramètre nous renseigne sur le degré d'oxydation des huiles.

4. Results and discussions:

-Absorbance dans l'ultra-violet

Les absorbances des huiles dans l'ultraviolet constituent un paramètre important de leur qualité. Des valeurs d'IP ≤ 20meq O2/kg d'huile ne signifient pas toujours l'absence du phénomène d'oxydation. Le recours à la détermination des coefficients (K232, K270) d'absorbance l'ultraviolet renseigne sur la présence ou l'absence de produits d'oxydation primaire et secondaire dans l'huile.

En effet, à 232 nm, elle permet d'évaluer la présence de produits primaires d'oxydation des acides gras (hyperoxydes linoléiques…), donc plus son absorbance est forte elle est plus peroxydée, alors qu'à 270 nm les produits secondaires d'oxydation des acides gras (alcools, cétones,) sont détectés.

L'absorbance dans l'ultraviolet est un moyen d'évaluation de l'état de conservation de l'huile C'est également un indicateur sur la méthode d'extraction et sur l'oxydation par surexposition de l'huile à l'air lors de la trituration. Plus l'extraction se fera à température basse (<28°) moins il y aura de contact avec l'air pendant l'extraction, et plus les valeurs de K232, K270, seront faibles (Tab.1).

Tableau 1 : l'absorbance dans d'ultra-violet des échantillons étudiés de l'huile de lentisque.

	A	**B**	**C**
K232	3,5	3,6	3,7
K270	0,5	0,7	0,8

A : L'échantillon de Sétif. B : L'échantillon de Bejaia (1) C : L'échantillon de Bejaia (2)

Les résultats obtenus pour l'échantillon de Sétif , bioclimat semi-aride)sont inférieures à celles trouvées pour les deux échantillons de Bejaïa (bioclimat humide). Ces résultats indiquent ue les valeurs obtanues à de Bejaïa contiennent beaucoup de produits d'auto oxydation primaires (hyper oxydes linoléiques…) à 232 nm et secondaires (alcools, cétones) qui sont détectés à 270 nm.(effet de l'air et la lumière pendant l'extraction et pendant la conservation).

- Densité : c'est un caractère de pureté, elle est mesurée à une température de 20°C, les résultats obtenus pour la densité sont représentés dans le figure 1.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

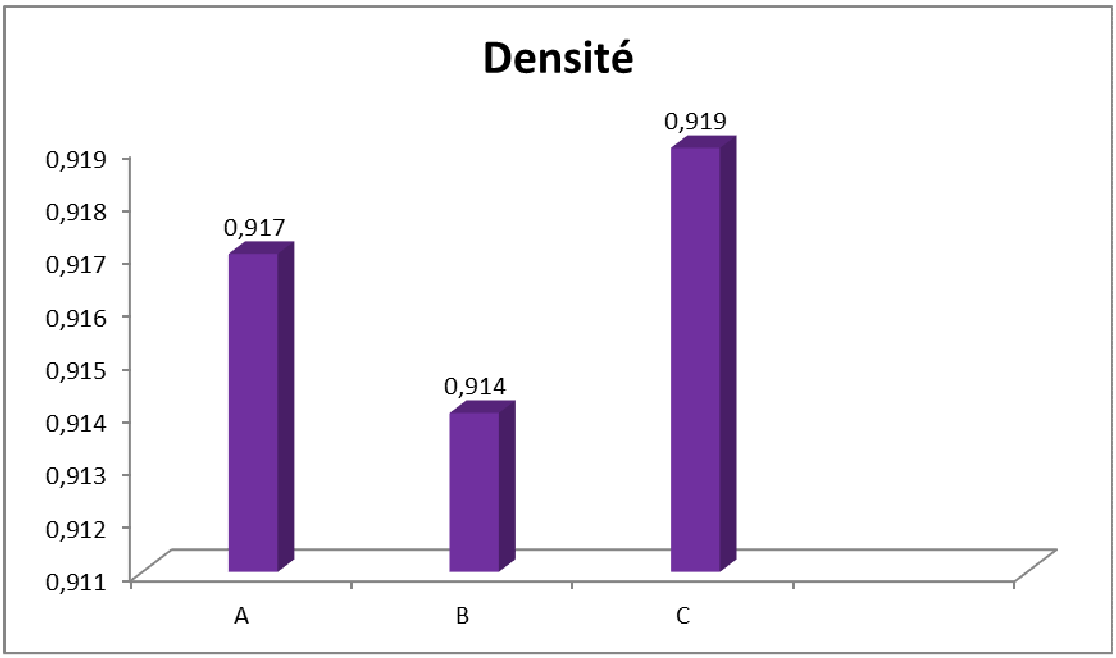


Fig 1 . Représentation graphique des valeurs de la densité.

Les valeurs obtenues pour les trois échantillons sont supérieures à celle de (94) pour l'huile de lentisque et inférieures à celle de (95) qui sont respectivement de 0,910 et 0,920. Et on remarque aussi que l'échantillon C est plus dense, lourde et impure que échantillons A et B , ceci s'expliue par une mauvaise filtration lors de l'élimination de la margine.

Indices chimiques

L'indice de peroxyde estime l'état d'autoxydation de l'huile, c'est un mécanisme lent mais inéluctable, il est lié à la récolte, à la conservation et au mode d'extraction. En effet, les corps gras peuvent s'oxyder en présence d'oxygène et de certains facteurs favorisant (température élevée, eau, enzyme, trace de métaux Cu, Fe…). Cette autoxydation ou rancissement aldéhydique conduit dans un premier temps à la formation de peroxydes (ou hydro peroxydes) qui se décomposent ultérieurement en dérivés carbonylés aldéhydes et hydrocétones (responsables de l'odeur de rance) et en divers produits oxygénés (alcools, acides...).

Les résultats obtenus pour la teneur en peroxyde (Fig.2) sont exprimés en milliéquivalent d'oxygène actif par kilogramme d'huile (meq O2 actif / kg d'huile de lentisque).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

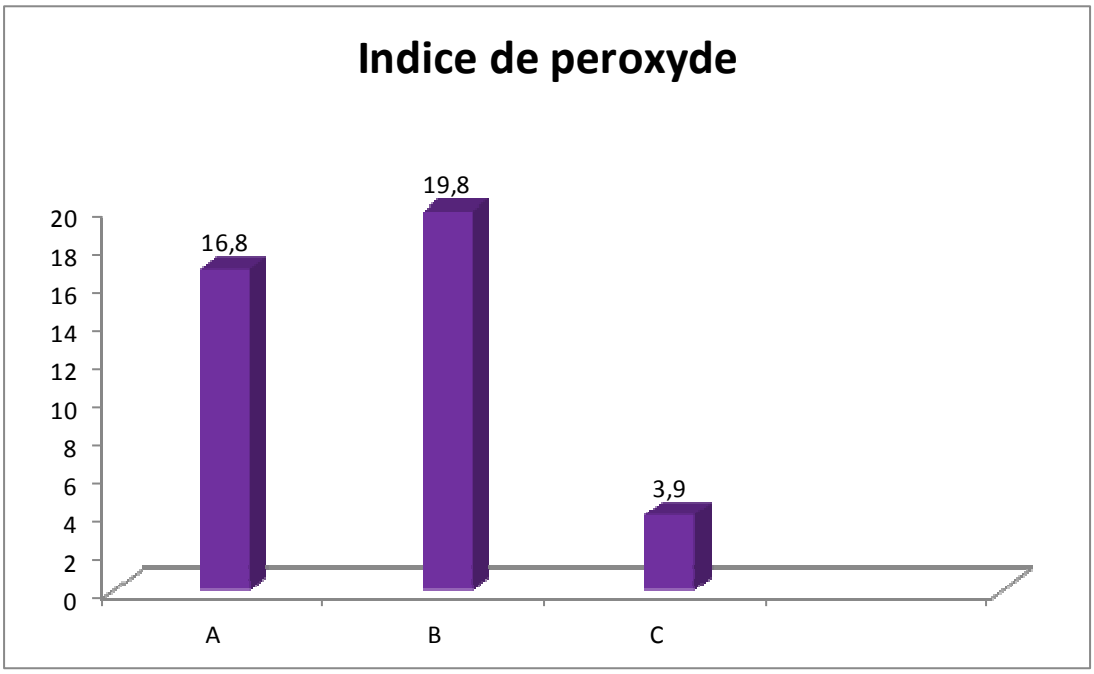


Fig.2. Représentation graphique des valeurs d'indice de peroxyde

Il est à noter que les valeurs indiciaires de peroxyde les plus élevées correspondent aux échantillons B et A , par contre l'échantillon C représente la valeur le plus faible.
Les résultats obtenus quant à cet indice par Bensalem (2014) sont considérablement plus proches (1,42, 3,19, 6,91, 15,44 et 16,42) que les notre.

L'oxydation de l'huile commence après que les fruits soient cueillis de l'arbre, et continue pendant leur stockage et traitement. Les corps gras peuvent s'oxyder en présence d'oxygène et de certains facteurs favorisant (température élevée, eau, enzyme, trace de métaux : Cu, Fe...). En effet, les bonnes pratiques d'hygiène et de fabrication auront un impact positif sur la teneur des peroxydes justes après l'extraction.

Indice d'acide (I.A) et l'acidité : ce sont des facteurs qui renseignent sur l'altération de l'huile par hydrolyse, l'indice d'acide c'est un critère de pureté et l'acidité c'est un facteur de qualité très important et un critère de classification des huiles.
L'analyse de l'indice d'acide et l'acidité des échantillons A, Bet C sont mentionnés dans le tableau 2.

Tableau 2. l'indice d'acide des échantillons étudiés

	A	**B**	**C**
Indice d'acide mg KOH/mg d'huile	20,19	48,14	58,24
Acidité %	11,38%	27,15%	32,84%

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Nos valeurs sont élevées par rapport à celle trouvées par Bensalem (2014) qui sont entre 2,054% et 7,069% pour l'acidité.
Pour les valeurs de l'indice d'acide et d'acidité on remarque que celles de l'échantillon C sont plus élevées par rapport aux échantillons B et A

Cela peut s'expliquer d'une part par la réaction d'hydrolyse des lipides par la lipase qui est plus intense dans l'échantillon C suivi par l'échantillon B puis l'échantillon A qui conduit à la libération des acides gras libres suite à l'extraction à l'air libre et à la chaleur. Cette réaction n'aurait lieu que lors du broyage de la graine qui mettrait alors en contact la lipase avec l'huile .et d'autre part à la mauvaise conservation de l'huile, à l'origine et aux conditions environnementaux (bioclimat) qui conditionnent le développement de la plante et la maturations des graines.

Conclusion :

Le présent travail a pour but de valoriser l'huile *Pistacia lentiscus* L. d'une plante qui est connue par le nom « Darou » en arabe et par le nom «» et qui est très, c'est l'huile de lentisque.

L'huile de lentisque est très répandue en Algérie nord–orientale, elle est largement utilisée en médecine traditionnelle mais peu connue sur le plan scientifique , à cet effet nos résultats obtenues à travers la caractérisation physico-chimique sont les premiers aboutissement sur cette huile végétale. Il est très important de développer et optimiser les analyses des caractères physico-chimiques pour établir des normes référentielles régionales pour cette huile précieuse dans le but de développement durable .

Références:

Belhadj S., Derridj A., Auda Y., Gers C. Gauquelin, T. (2008), *Analyse de la variabilité morphologique chez huit populations spontanées de Pistacia atlantica en Algérie,*Canadian Journal of Botany **86** :520-532.

Berrichi et *al.* Berrichi, M., Chikh, M., Haddad, A., Allam, F., Guffar , M. , Belhkodja ,Y. (2017), *Quelques aspects histo-morphologiques du pistachier de l'Atlas(Pistacia atlantica DESF.) dans le nord occidental de l'Atlas Tellien (Telemcen Algerie).*Algerian journal of arid environment **7** :111-121

Boudouaya M., Benhassaini H., Bendimered-Mouri F. Z., Mothe F., Fournier M. (2015), *Évaluation de la durabilité naturelle du bois de Pistacia atlantica Desf. du Nord de l'Algérie.* Bois et Forêts des Tropiques, **325 (3)** : 49-58

Boulebda N., Belkhiri A., Belfadel F. (2009), *Dermal wound healing effect of Pistacia lentiscus fruits fatty oil ,* Pharmacognosy Network Worldwide **1**:66–71.

Chermat S,. Gharzouli R. (2015),*Ethonobotical Study of Medicinal Flora in the North East of Algeria-An Empirical knowledge in Djebel Zdimm(Setif).*Journal of Material science Engineering A **5(1-2):**50-59

Dob T.D., Darhmane T., Benabdelkader C., Chelgoum T. (2006*), Studies on the essential oils and antimicrobial activity of Thymus algeriensis.*

Lanfranchi F., Bui Thi M., Girard M. (1998*), La fabrication d'huile de lentisque (*Linsticu *ou* chessa*) en Sardaigne. Journal d'agriculture traditionnelle et de botanique appliquée*, **41(2)** : 81-100.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Maarouf T., Cherif A., Houaine N. (2008*), Influence of Pistacia Lentiscus oil on serum biochemical parameters of domestic rabbit Oryctolagus Cuniculus in mercury induced toxicity"* . European Journal of Scientific Research **24** :591–600.
Ozenda P. (1983), *Flore du Sahara. 2e édition. Ed. CNRS, Paris, 622.*
Ucciani E. (1995), *Nouveau dictionnaire des Huiles Végétales-composition en acides gras.*Technique et Documentation Lavoisier. Paris.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Investigation théorique des complexes d'inclusion Chrysine / β-cyclodextrine par les méthodes quantiques

Abdelaziz BOUHADIBA
Enseignant chercheur, Maitre de conférences (A), Université 20 Août 1955 Skikda, Algérie
e-mail bouhadibaaziz@yahoo.fr

Leila NOUAR
Enseignant chercheur, Professeur, laboratoire de Chimie Computationnelle et Nanostructures université 8 Mai 1945 Guelma Algérie
email leilanoua@yahoo.fr

Fatiha MADI
Enseignant chercheur, Professeur, laboratoire de Chimie Computationnelle et Nanostructures (LCCN) université 8 Mai 1945 Guelma Algérie
e-mail fatiha_madi@yahoo.fr

Mouhamed RAHIM
Enseignant chercheur, Maitre de conférences (B), Université 20 Août 1955 Skikda, Algérie
e-mail rahimskikda21@yahoo.fr

Abstract:

La complexation de Chrysine par la β-cyclodextrine (β-CD) a été analysée en utilisant la méthode PM6 et plusieurs combinaisons des calculs hybrides d'ONIOM2. L'objectif était d'élucider la structure électronique, les forces et les changements énergétiques qui accompagnent la complexation. L'énergie de complexation, la réactivité chimique et la sélectivité des systèmes moléculaires ont été étudiés.

Les résultats montrent que le processus d'inclusion est exothermique.

Key words: Cyclodextrine, Chrysine, PM6, ONIOM2.

Introduction:

La modélisation moléculaire d'une molécule implique généralement une présentation graphique de la géométrie ou de la configuration des atomes de la molécule suivie de l'application d'une méthode théorique, comme la mécanique moléculaire, dynamique moléculaire, mécanique quantique ou semi-empirique,… permettant de déterminer la représentation graphique de la géométrie ou de la conformation des atomes d'une molécule et d'évaluer les propriétés physico-chimiques de la molécule étudiée. La modélisation moléculaire est une application des méthodes théoriques et des méthodes de calcul pour résoudre des problèmes impliquant la structure moléculaire et la réactivité chimique ou l'activité biologique (H. Chermette, (1993)).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

L'ambition d'un chimiste théoricien est d'être capable de prédire, confirmer ou réinterpréter l'expérience à l'aide de la modélisation moléculaire. En effet, la persévérance des chercheurs, et surtout la puissance de leurs moyens informatiques jouent en faveur de la chimie théorique, et son champ d'application (J. Smith; M. Karplus,(1992) ; H. Buyukuslu; M. Akdogan; G. Yildirim; C. Parlak, (2010)).

La chimie supramoléculaire est parmi les actives qui mènent l'utilisation des interactions non covalentes pour assembler des molécules ou des systèmes stables qui jouent un rôle important dans les processus biologiques. Ainsi il est crucial d'examiner les interactions entre les molécules et leurs environnements.

Parmi les systèmes les plus connus, on peut citer : hôte-invite protéine-substrat, cluster moléculaire ou de simple molécule avec leur milieu. Parmi les meilleurs molécules hôtes, les cyclodextrines (CDs).

Les cyclodextrines sont très utilisées pour diverses applications du fait de leur pouvoir complexant et particulièrement dans la formulation médicamenteuse. L'inclusion du principe actif dans la cavité peut, en effet, en améliorer la solubilité, la stabilité, la biodisponibilité selon ses propriétés physicochimiques.

Ce travail a pour but de présenter un aspect fondamental qui vise à analyser au niveau moléculaire les interactions mises en jeu entre les différents acteurs impliqués dans la formation du complexe d'inclusion de la chrysine avec la β-CD.

Problematic:

Dans une étude expérimentale, Zhen-Yuan et col (Zhen-Yuan Zhu a and all (2016)) ont proposé un modèle d'inclusion du complexe Chrysine/ β-cyclodextrine. Selon cette étude, ils confirment la formation du complexe d'inclusion avec une stœchiométrie 1 :1.

Cependant, leurs résultats ne peuvent pas élucider clairement la géométrie exacte du complexe et expliquer la nature des liaisons intermoléculaires impliquées dans la formation de ce dernier.

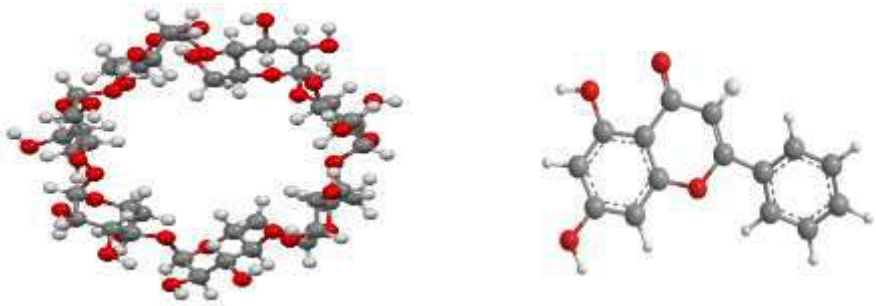
Ces travaux ont attiré notre attention et nous nous sommes proposés donc d'élaborer une étude théorique du complexe Chrysine/β-CD, afin d'apporter notre contribution conjointement avec l'expérience en adoptant une méthodologie de travail qui consiste à utiliser plusieurs méthodes de calcul de la chimie quantique, pour déterminer la structure géométrique optimale du complexe et caractériser la nature des interactions intermoléculaires entre les molécules hôte et invitée. Ces méthodes sont également utilisées pour décrire les changements subis par Chrysine après la complexation et quelques propriétés électroniques et thermodynamiques.

Materials and methods:

Tous les calculs ont été effectués en utilisant le logiciel Gaussien 09 (Gaussian, Inc., Wallingford CT and all). La structure initiale de β-CD (Fig.1a) est construite avec CS Chem3D Ultra (version 10, logiciel Cambridge) de la structure cristalline (Chem 3D Version 6.0) et entièrement optimisée par la méthode semi empirique PM6, tandis que la structure initiale de Chrysine a été construite par le constructeur du module Hyperchem (Hyperchem, Release 7.51). (Fig.2b) ensuite optimisée avec la méthode PM6.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760



(a) **(b)**

Fig1. Les structures géométriques de la β-CD (a) et la Chrysine (b) optimisées par PM6.

Le processus d'inclusion suivi dans notre travail a été décrit par Liu et col (Liu, L., Guo, Q.X (2004)) dont lequel les oxygènes glycosidiques de la molécule hôte (β-CD) sont placés dans le plan XY, leur centre est définit comme le centre d'origine des coordonnées du système total.

Le procédé d'inclusion est exécuté en maintenant fixe les coordonnées de la β-CD et en déplaçant la molécule invitée, placée sur l'axe OZ, par translation. Les différentes positions relatives entre la chrysine et la β-CD sont mesurées par rapport à la distance entre l'atome de référence **(C*)** dans la molécule invitée et l'origine des coordonnées (du plan équatorial du β-CD).

Nous avons envisagé deux modèles d'inclusion pour s'introduire dans la cavité de la β-CD (Fig.2)

* Le modèle A suivant la figure. 2a
* Le modèle B suivant la figure 2.b

La molécule de chrysine située à une distance de 6 A° de l'origine des coordonnées cartésiennes, est rapprochée manuellement de la cavité de la β-CD tout au long de l'axe OZ, par pas de 1A° jusqu' au point - 6A°.

Après la localisation du minimum dans la translation, la molécule chrysine a subi des rotations autour de l'axe OZ par angle de 30°de 0° à 360° afin d'explorer plus d'espace conformationnel. A chaque position le système est optimisé sans restriction en utilisant la méthode semi empirique PM6. Ainsi il est possible de localiser le minimum absolu.

On note que l'utilisation de ces minimums locaux permet à la fois de tracer les courbes de l'énergie de complexation en fonction de la distance entre l'atome de référence et le centre de la β-CD selon l'axe OZ.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

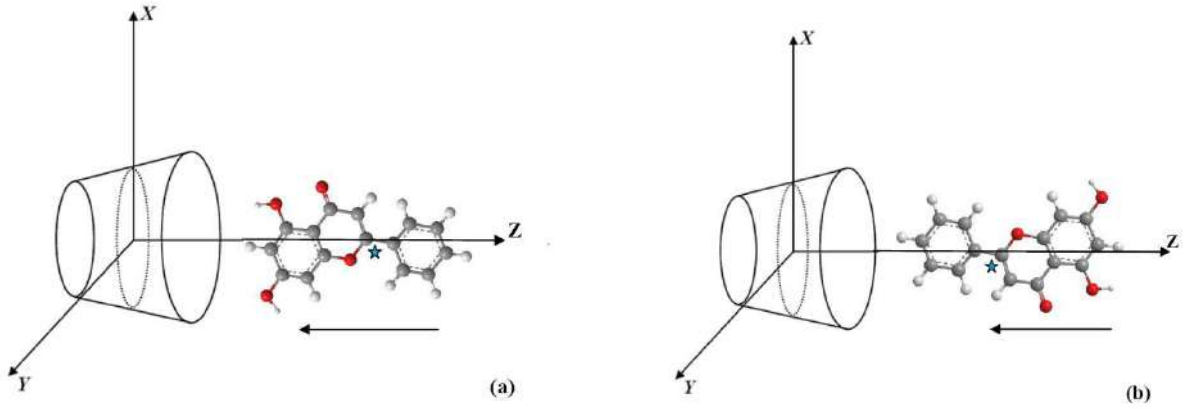


Fig 2. Système de coordonnées utilisé pour définir le processus d'inclusion (a) le modèle A et (b) le modèle B.

Résultats and discussions:

On rappelle que l'énergie de complexation est obtenue à partir de l'équation **(1)** (Barbiric, D.J.; Castro, E.A.; de Rossi, R.H. (2000)) :

$$E_{complexation} = E_{complexe} - (E_{\beta-CD} + E_{invitée}) \qquad (1)$$

$E_{\beta-CD}$: L'énergie de la β-CD avant la complexation.

$E_{invitée}$: L'énergie de la molécule invitée avant la complexation.

$E_{complexe}$: L'énergie du complexe.

- **Recherche du minimum**

La recherche préliminaire du minimum global a été réalisée par la méthode semi empirique PM6 car un grand nombre d'études théoriques sur les complexes d'inclusions ont été réalisés avec cette approche qui s'est avérée adéquate pour le traitement des macromolécules.

Le processus d'inclusion est illustré sur la fig.3 .Pour le modèle A le minimum est localisé au point Z = 3Å, position pour laquelle la molécule chrysine est totalement encapsulée dans la cavité de la β-CD (E = -23.92kcal/mol).

Pour le modèle B, le minimum est localisé à la distance Z= -4Å, l'énergie de complexation est de -23.96 kcal/mol. On note que dans le processus d'inclusion, l'énergie de complexation est négative, ce qui nous permet d'affirmer que la complexation de chrysine dans la β-CD est thermodynamiquement favorable

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

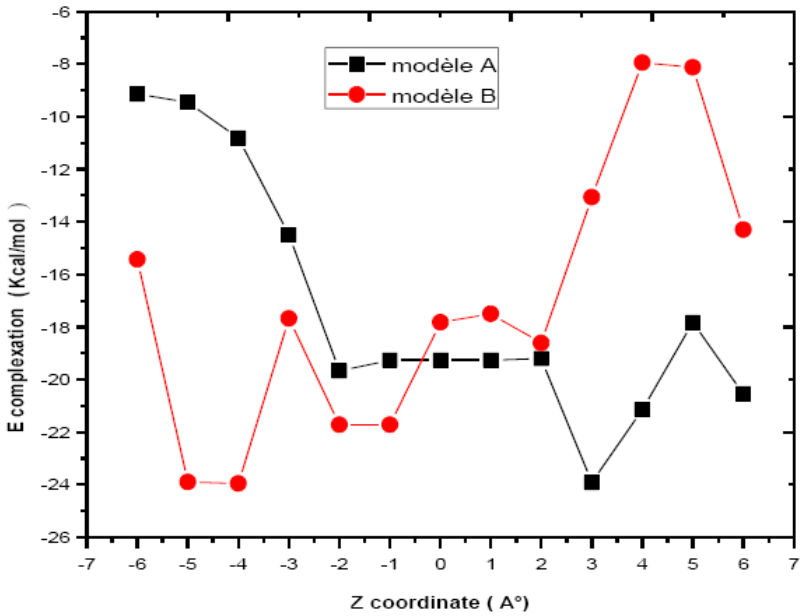


Fig.3 Les énergies de complexation du complexe d'inclusion Chrysine/β-CD à différentes positions (Z) pour les deux modèles, calculées avec la méthode PM6.

Les structures qui correspondent au minimum d'énergie dans les deux modèles A et B obtenues avec PM6 sont présentées sur la (Fig.4).

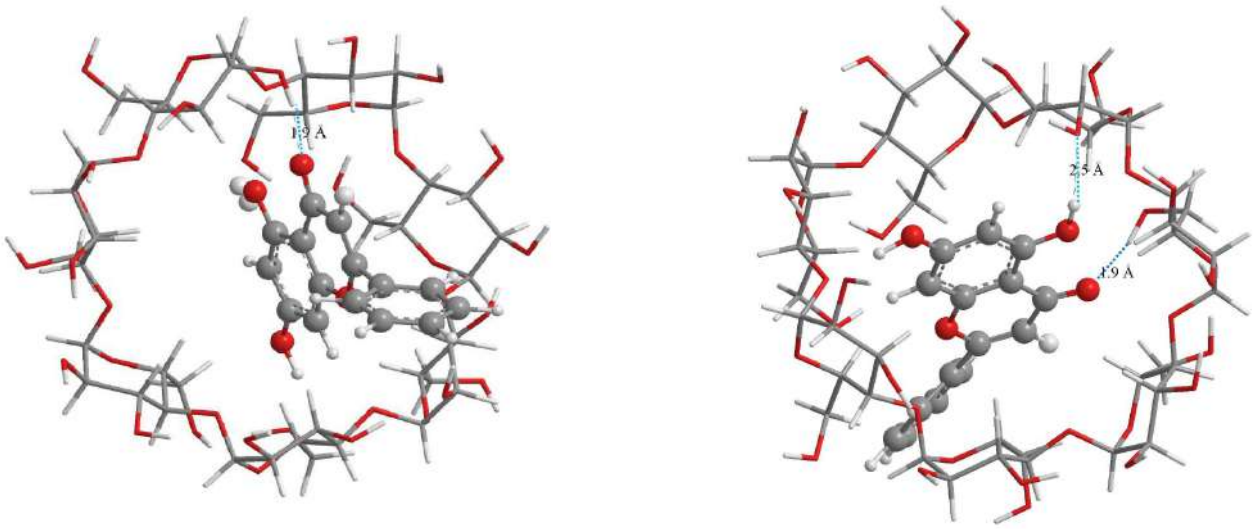
Pour le modèle B, la molécule invitée est encapsulée totalement dans la cavité de la β-CD. L'analyse structurale de modèle B correspond à la présence deux liaisons formés, la première entre l'atome d'oxygène H (168) de la molécule chrysine et l'atome d'oxygène O (54) de hydroxyle secondaire de la β-CD avec une distance de 2,49 Å et la deuxième liaison, entre O(151) de chrysine et l'atome d'hydrogène H(137) de hydroxyle secondaire de la β-CD avec distance 1.92 A°. (Figure.4).

Dans le cas du modèle A on observe une présence d'une liaison hydrogène formé entre l'atome de Oxygène O (151) de chrysine et l'atome hydrogène H (144) de hydroxyle secondaire de la β-CD avec une distance de 1.90 Å. et la molécule invitée est encapsulée partiellement dans la cavité de la β -CD.

Ce qui explique pourquoi l'énergie de complexation dans le modèle B est inférieure à celle du modèle A.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760



modèle A **modèle B**

Fig.4 La structure du minimum énergétique obtenu par le calcul PM6 pour les deux modèles.

Tableau.1 Les énergies de complexation du complexe d'inclusion Chrysine /β-CD à différentes positions (Z) pour les deux modèles, calculées avec la méthode PM6.

PM6	Chrysine	β-CD	modèle A	modèle B
E (kcal/mol)	-99.37	-1664.07	-1687.99	-1688.02
ΔE (kcal/mol)			-23.92	-23.96
E_{HOMO} (eV)	-0.35	-0.38	-0.37	-0.36
E_{LUMO} (eV)	-0.03	0.01	-0.03	-0.04
($E_{HOMO} - E_{LUMO}$) (eV)	-0.32	-0.39	-0.33	-0.31
μ	-0.19	-0.18	-0.19	-0.20
η	-0.16	-0.19	-0.16	-0.16
ω	-0.16	-0.09	-0.11	-0.12
S	-6.25	-5.07	-6.08	-6.35

Les énergies de complexation sont égales à -23,92 kcal/mol pour le modèle A et -23.96 kcal/mol pour le modèle B. On constate une différence d'énergie de 0.4 kcal/mol entre les deux modèles. En général, le complexe ayant la valeur d'énergie la plus négative est considérée comme le plus favorisé (modèle B).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Les énergies de la HOMO et LUMO sont des paramètres importants dans les calculs de la chimie quantique. L'HOMO représente la capacité pour donner un électron et LUMO représente la capacité pour gagner un électron. Le gap énergétique entre le HOMO et LUMO (E_{HOMO}-L_{UMO}) est un des facteurs de stabilité les plus importants des espèces chimiques (Karelson, M., Lobanov, V.S., Katritzky, (1996)).

La stabilité des produits chimiques est directement liée au gap énergétique E_{HOMO}-E_{LUMO} et de plus, les grandes valeurs du gap énergétique tendent à avoir de forte stabilité. Les résultats calculés sont rapportés dans le Tableau III.1. Le gap énergétique E_{HOMO}-E_{LUMO} pour le modèle B a été obtenu plus grand par rapport aux autres complexes, cela suggère que ce complexe est plus stable.

Pour les complexes les plus stables, les paramètres physiques tels que le potentiel chimique électronique (μ), hardness (η) et la stabilité (S), sont déterminées selon les formules si dessous

$$\mu = (E_{HOMO} + E_{LUMO})/2 \qquad (2)$$

$$\eta = (E_{HOMO} - E_{LUMO})/2 \qquad (3)$$

$$S = 1/\eta \qquad (4)$$

$$\omega = \mu^2/2\eta \qquad (5)$$

Les valeurs de μ des complexes Chrysine/ β -CD, diffèrent des molécules invité isolé et hôte comme indiqué dans les **tableaux II**

La molécule de Chrysine à une valeur de μ= -0.19 eV inférieure à celles de la β –CD (μ=-0.18eV), la Chrysine agit comme accepteurs d'électrons dans les complexes d'inclusion.

L'électrophilicité des composants a été calculé en utilisant l'équation (2)

La polarité de la cavité des CDs est également pris en considération avant et après la formation des complexes d'inclusion les plus stables. La polarité de la cavité des CDs a changé après l'inclusion de l'invité dans la cavité.

En fin, en se basant sur les résultats de l'étude semi-empirique PM6, tous les complexes d'inclusion ont montré des valeurs du moment dipolaire élevées par rapport à la molécule invitée isolée, tandis que pour les CDs les valeurs ont été supérieures ou inferieures. Ceci indique que la polarité de la cavité des CDs a changé après la complexation .

De ces résultats, nous pouvons conclure que les valeurs des moments dipolaires montrent une forte corrélation avec le comportement complexant de la molécule de Chrysine.

- **CALCUL ONIOM2**

Afin de mieux comprendre la reconnaissance moléculaire entre l'invité et l'hôte des deux structures obtenues précédemment par la méthode PM6, nous avons utilisé la méthodologie hybride "ONIOM2". Nous avons d'abord sélectionné la méthode semi-empirique PM6 pour le calcul à faible niveau que nous avons appliqué à la β-CD et puis un niveau de calcul élevé de type DFT avec les fonctionnelles B3LYP et HF couplées à la base 6-31G(d) pour la molécule de Chrysine.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Tableau.3: Energies relatives calculées selon la méthode ONIOM2 pour les deux modèles.

E (Kcal/mole)	Modèle A	Modèle B	ΔE
E (PM6)	-1687.99	-1688.02	-0.03
E^{ONIOM} (B3LYP/6.31G(d) :PM6)	-552859.87	-552862.38	-2.5
E^{ONIOM} (HF/6.31G(d) :PM6)	-549595.22	-549598.65	-3.43

Toutes les valeurs énergétiques sont exprimées en Kcal/mole.
ΔE est la différence d'énergie relative des complexes optimisés en modèle A et B;
ΔE = E (A) – E (B)
E est l'énergie calculée selon la méthode PM3MM.
E^{ONIOM} = E (high,model) + E(low, real) - E(low,model).

Les calculs de type ONIOM2 confirment les résultats obtenus précédemment avec la méthode PM6 (Tableau III-3). Les différentes variantes utilisées ONIOM2 (B3LYP / 6-31G (d): PM6), et ONIOM2 (HF / 6-31G (d): PM6) prédisent que le modèle B est plus favorable énergétiquement que le modèle A selon un écart respectif de l'ordre de -2.5 et -3.43 Kcal/mole.

Conclusion:

Dans ce travail nous avons réalisé une étude théorique au niveau moléculaire du processus d'inclusion la Chrysine dans la β-cyclodextrine, en nous basant sur des résultats expérimentaux qui montrent une inclusion de stoechiométrie 1:1.

Les résultats confirment que l'énergie de complexation du complexe B dans est nettement plus favorable que celle du complexe A.

L'étude de la réactivité chimique nous a permet à constater que le cycluron est le plus électrophile que la β-CD. Sachant que plus l'indice d'électrophilie est important, plus le système est électrophile et plus l'énergie de stabilisation est importante. Sur la base de ce raisonnement, nous pouvons conclure que le complexe A est le plus stable et le plus électrophile.

L'écart énergétique HOMO-LUMO de chaque complexe suggère un changement substantiel dans la structure électronique de la molécule hôte. Le gap HOMO-LUMO du complexe B est plus important, par conséquent il est plus stable et moins réactif.

References:

H. Chermette, (1993) Spectra 2000. 22 15.

J. Smith; M. Karplus,**(1992)** Journal of the American Chemical Society. 114 801.

T. Takigawa; T. Ashida; Y. Sasada; M. Kakudo, Bull. **(1966)** Chem. Soc. Jpn. 39 2369.

H. Buyukuslu; M. Akdogan; G. Yildirim; C. Parlak, **(2010),** Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 75 1362.

Zhen-Yuan Zhu a, *, You Luo a, Yang Liu a, Xiao-Ting Wang a, Fei Liu a, Ming-Zhu Guo a, Zheng Wang a, An-Jun Liu a, Yong-Min Zhang b. (2016) , Journal of Drug Delivery Science and Technology 31 176e186

] Gaussian, Inc., Wallingford CT, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J.Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D.J. Fox (2009).

Hyperchem, Release 7.51 for windows 2002 Hypercube. Inc.

Chem 3D Version 6.0, Cambridge software.

Liu, L., Guo, Q.-X. (2004): Use of quantum chemical methods to study cyclodextrin chemistry. J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem. 50, 95–103

Barbiric, D.J.; Castro, E.A.; de Rossi, R.H. (2000) ; J. Mol. Struct. (Theochem) 532-171.

Karelson, M., Lobanov, V.S., Katritzky, (1996)R. Chem Rev 96, 1027–1043

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

MOLECULAR DOCKING STUDY OF CYP 3A4 INHIBITORS WITH ANTI-HIV

BENCHEIKH Bochra
Author, doctoral student, Laboratory of Computational Chemistry and Nanostructures, University May 8, 1945, P.O. Box 401, Guelma, 24000, Algeria
e-mail: b.bencheikh24@gmail.com

CHERIET Mouna
Co- author, doctor (PhD), Medicinal plants research unit (URPM.3000, Laghouat) attached to the biotechnology research center (CRBt 2500, Constantine), Constantine, Algeria
e-mail: mouna.cheriet@gmail.com

DJEMIL Rayenne
Co- author, doctor (PhD), Laboratory of Computational Chemistry and Nanostructures, University May 8, 1945, P.O. Box 401, Guelma, 24000, Algeria
e-mail: messdjem@gmail.com

Khatmi Djameleddine
Co- author, professor (Pr), Institute of Molecular Sciences ISM2 Marseille. France

e-mail: Khatmi.djameleddine@gmail.com

Abstract:

HIV infected patients often take at least three anti-HIV drugs together in Highly Active Antiretroviral Therapy (HAART) to suppress the viral replications. The potential drug–drug interactions affect efficacy of anti-HIV treatment and major source of such interaction is competition for the drug metabolizing enzyme, cytochrome P450 (CYP). CYP3A4 isoform is the enzyme responsible for metabolism of currently available HIV-1 protease drugs. Hence administration of these drugs in HARRT leads to increased toxicity and reduced efficacy in HIV treatment. AutoDock 4.0 was used to carry out molecular docking of threee HIV-protease drugs (amprénavir,ritonavvir,saquinavir et tiprinavir) into CYP3A4 (5VC0) to predict interactions bteween drug and CYP and the complexes energies (i.e., binding affinity), Concerning the binding modes of these molecules in the CYP3A4,both tipranavir and saquinavir exhibit the same mode.

Key words: molecular docking , Inhibition, CYP3A4, HIV-protease drugs.

1.Introduction:

Human immunodeficiency virus-1 (HIV-1) is one of the important targets for clinical research causes AIDS in human. This RNA virus replicates inside the host cell by integrating its genetic material with the host cell genome [1]. Several researches are happening worldwide to neutralize the activity of this virus for curing HIV-1 infected patients. There are no effective drugs yet to treat the patients because this virus is highly resistant to the drugs [2]. Hence a single HIV-drug administration is not advisable for AIDS treatment. Highly

Active Antiretroviral Therapy (HAART) and/or Ritonavir-Boosted Protease Inhibitor Therapy (PI/r) and salvage therapy are widely in practice with the co-administration of three or more HIV drugs simultaneously to treat AIDS patients [3–5].

Researchers are mainly targeting the HIV-1 reverse transcriptase, HIV-1 protease and HIV-1 integrase to block the virus multiplication inside the host cell. HIV-1 protease enzyme is essential for the life-cycle of this virus [6,7]. The virus synthesizes its proteins as polyprotein precursor form, and should be cleaved to transform into mature, fully functional proteins to infect the cells [8].

HIV-1 protease is required for proteolytic cleavage of the viral polyprotein precursors to transform into the individual functional proteins [9,10]. Inactivation of HIV-1 protease by specific chemical compounds should render the virus noninfectious [11].

In general, drugs are to be metabolized by enzymes to avoid toxic effects of drug accumulation. Cytochrome P450 (CYPs) is superfamily of heme-thiolate containing enzymes that are responsible for the oxidative metabolism of xenobiotic compounds [20]. Human CYP450 proteins CYP1A2, CYP2C9, CYP2C19, CYP2D6, and CYP3A4 are the major drug metabolizing isoforms, which playan important role in the oxidative metabolism of 90% drugs in the current clinical use [21,22]. Of these isoforms, CYP3A4 is involved in the metabolism of more than 50% drugs and other xenobiotics [23].

All currently available HIV-1 protease drugs of FDA approved (U.S. Food and Drug Administration) are metabolized by CYP3A4 [12–19]. As the HIV-1 treatment employs HAART practice, the coadministration of protease drugs leads to CYP3A4-related drug– drug interactions occur for metabolic clearance and for which elevated plasma concentrations are associated with serious and/or life-threatening events.

The simple reason for this is to one drug modulates the metabolism of other (drug–drug interactions) by simple competition for the same active site, and/or by binding in an allosteric region of the same enzyme [24]. Hence for the effective treatment, it is important to have the co-administration of protease drugs having diverse binding modes and affinity into the CYP3A4 active site for metabolic clearance.

2.Problematic:

In this presentn investigation, we used molecular docking method to predict such binding modes and affinity (i.e., interaction energies) . Of some HIV-1 protease drugs into CYP3A4. In addition, understanding of how this complex CYP3A4 enzyme recognizes multiple, diverse chemical structures was investigated to rational design of potential drug candidates.

3.Methods:

The atomic coordinates of ligand-free human microsoma cytochrome P450 3A4 (CYP3A4) was retrieved from Protein Data Bank [PDB ID: 5VC0]. This structure was determined by X-ray crystallography . A set of four drugs approved by FDA for HIV-1 protease were used for this docking study. These drugs are ritonavir, amprenavir,tipranavir and saquinavir was retrieved from pubchem. The ligands studied were downloaded via the PUBCHEM chemical

library then optimized with the semi-empirical method (PM6) implanted in the Gaussian09 software to find the most stable conformations.

Docking studies for these drugs were carried out as per the protocol described by our previous work [25,26]. In brief, AutoDock 4.0 software package [27] was used for conducting docking studies on CYP3A4. The Kollman charges, solvation parameters and polar hydrogen were added into the water free CYP3A4 structure for the preparation of protein in docking simulation. The Gasteiger charge was assigned into ligands (i.e., HIV-1 protease inhibitors) and then non-polar hydrogen was merged.

The rigid roots of each ligand were defined automatically instead of picking manually and amide bonds were made non-rotatable.

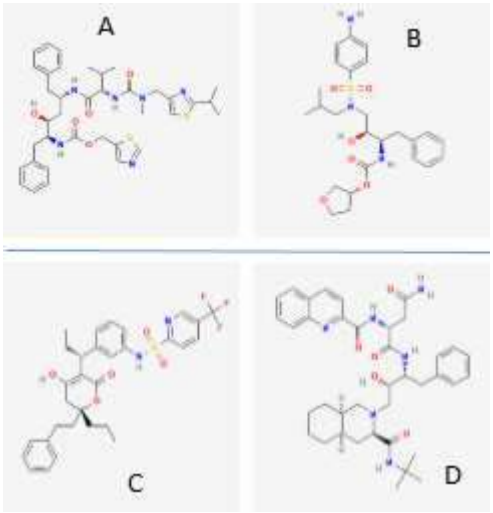


Fig. 1. Two-dimensional structures of HIV-protease drugs: A ritonavir, B amprenavir, C tipranavir, D saquinavir.

4.Results

The three dimensional structures of both CYP3A4 and HIV-1 protease drugs were optimized to have minimal potential energy using Smart Minimizer and values are shown in Table 1. After minimization, the drug molecules have the potential to change the initial states of it into a system of binding state in target CYP3A4 moleculewhen the energy is released.Docking simulation of 4 runs ofGA-LAwas performed for a set of 10 protease drugs into a catalytic active site of CYP3A4.

The best docked conformation of each drug into CYP3A4 binding site was determined as the one which having the lowest interaction energies of both docking energy and binding free energy among the 10differentposes generated. The binding free energy, docking energy and binding site residues of CYP3A4 which involved in hydrogen bond and vdWinteraction are given in Table 2. We were further analyzed the docked conformation for finding the binding mode of each protease drug into CYP3A4. We were

compared our docking results with the experimentally measured metabolism of each HIV-1 protease drug to validate the drug orientation and position obtained likely to represent reasonable binding modes or conformations.

5. Discussion

5.1. Docking of Ritonavir in CYP 3A4

Ritonavir is an HIV protease inhibitor that also strongly inactivates cytochrome P450 3A4 (CYP3A4), an important human drug metabolizing enzyme. To better understand the ligand binding mechanism and find strategies to improve the inhibitory power of ritonavir, we compared the mode of interaction of CYP3A4 with ritonavir by examining the position and orientation of ritonavir in the active site of the ritonavir. CYP3A4, ARG 105 hydrogen bonding has been observed.

In addition, the residues PHE108, ILE369, ARG106, LEU211were involved in the hydrophobic interactions and an electrostatic bond GLU 374 with an energy of the interactions equal to -10.5 Kcal / mol.

Table1 :Molecular interactions of HIV-1 protease inhibitors into CYP3A4 isoenzyme.

Drug	Hydrogen bond	Hydrophobic bond	Electrostatic bond	ΔG (Kcal /mol)
Ritonavir	ARG105	PHE108 ILE369 ARG106 LEU211	GLU374	-10.5
Amprenavir	SER119 ALA370 ILE369	ILE369 LEU482 :PHE 304 MET371 LEU482 PHE108 PHE241 ALA 305		-8.5
Tipranavir	SER119 THR309	ALA 306 PHE 108 LEU 482 LEU 211 PHE 241 ILE 301 ILE 120	ARG 105	-10
Saquinavir	THR309 ILE369 ALA370	PHE108 ILE301 ALA305 PHE213 LEU211		-12

5.2. Docking of Ampenavir in CYP 3A4

In the CYP3A4-Amprenavir complex docking simulation, it has three hydrogen bonds SER 119, ALA 370 and ILE 369. The amino acid residues: ILE369, LEU482, PHE 304, MET371, LEU482, PHE108, PHE241, ALA 305, have been implicated in hydrophobic binding. By closely evaluating this mode of binding, the maximum number of phenylalanine (i.e., the Phe group such as PHE 108, PHE 241, PHE 304 :). The docking energy of the complex was observed with -8.5 Kcal / mol.

It is different from RTV and APV in the CYP3A4 binding mode, so APV has been maintained in a different binding conformation mode depending on the type of interactions.

5.3. Docking of Tipranavir in CYP 3A4

In evaluating the position and orientation of tipranavir in the CYP3A4 site adopts the formation of multiple hydrogen bond between the hydrogen atom of THR 309 with the drug oxygen and another hydrogen bond SER 119.
In the case of hydrophobic bond ALA 306, PHE 108, LEU 482, LEU 211, PHE241, ILE 301, ILE 120 and an electrostatic bond ARG 105, the docking energy of this complex is -10 Kcal / mol.
When comparing the residues of the APV and TIP binding site used the same SER 119 residue in the hydrogen bond.

5.4. Docking of Saquinavir in CYP 3A4

In evaluating the position and orientation of the anchored complex CYP 3A4 and Saquinavir multiple hydrogen bonds form three hydrogen bonds between drug hydrogen and nitrogen and drug oxygen and oxygen from ILE 369 and three hydrogen bonds between carbon and the oxygen atom of ILE 369 and an ALA 370 double bond and a hydrogen bond between the hydrogen of THE 309 and drug oxygen.
The amino acid residues: PHE108, ILE301, ALA305, PHE213, LEU211, with a better endpoint value equal to - 12 Kcal / mol. The docking simulation of SAQUINAVIR in CYP3A4 produced results similar to those observed in SAQ and TIP, which means that these drugs share the same mode of hydrogen binding and hydrophobic binding.

6. Conclusion:

In this work, molecular docking studies were performed to explore possible binding modes of HIV-1 protease drugs in CYP3A4.
Our docking results express that the drug RITONAVIR and AMPRENAVIR differ in their binding conformations in CYP3A4, while SAQUINAVIR and TIPRANAVIR share the same mode of binding.

References

[1] E.F. Terwilliger, J.G. Sodroski,W.A. Haseltine,Mechanisms of infectivity and replication of HIV-1 and implications for therapy, Ann. Emerg. Med. 19 (1990) 233–241.
[2] M.J. Kozal, Drug-resistant human immunodeficiency virus, Clin. Microbiol. Infect. 15 (Suppl. 1) (2009) 69–73.
[3] J.A. Sterne, M.A. Hernan, B. Ledergerber, K. Tilling, R. Weber, P. Sendi, M. Rickenbach, J.M. Robins, M. Egger, Long-term effectiveness of potent antiretroviral therapy in preventing AIDS and death: a prospective cohort study, Lancet 366(2005) 378–384.

[4] S.J. Gange, Y. Barron, R.M. Greenblatt, K. Anastos, H. Minkoff, M. Young, A. Kovacs, M. Cohen, W.A. Meyer, A. 3rd, Munoz, Effectiveness of highly active antiretroviraltherapy among HIV-1 infected women, J. Epidemiol. Community Health 56 (2002) 153–159.
[5] R.K. Zeldin, R.A. Petruschke, Pharmacological and therapeutic properties of ritonavir-boosted protease inhibitor therapy in HIV-infected patients, J. Antimicrob. Chemother. 53 (2004) 4–9.
[6] D.R. Davies, The structure and function of the aspartic proteinases, Annu. Rev. Biophys. Biophys. Chem. 19 (1990) 189–215.
[7] A. Brik, C.H. Wong, HIV-1 protease: mechanism and drug discovery, Org. Biomol.Chem. 1 (2003) 5–14.
[8] C. Dickson, R. Eisenman, H. Fan, E. Hunter, N. Teich, Molecular biology of tumor viruses: RNA tumor viruses, in: R. Weiss, N. Teich, H. Varmus, J. Coffin (Eds.), Protein Biochemistry and Assembly, Cold Spring Harbor Laboratory, Cold Spring Harbor, NY, 1982, pp. 513–548.
[9] D.M. Lambert, S.R. Petteway Jr., C.E. McDanal, T.K. Hart, J.J. Leary, G.B. Dreyer, T.D. Meek, P.J. Bugelski, D.P. Bolognesi, B.W. Metcalf, et al., Human immunodeficiencyvirus type 1 protease inhibitors irreversibly block infectivity of purified virions from chronically infected cells, Antimicrob. Agents Chemother. 36 (1992) 982–988.
[10] J.R. Rose, L.M. Babe, C.S. Craik, Defining the level of human immunodeficiency virus type 1 (HIV-1) protease activity required for HIV-1 particle maturation and infectivity, J. Virol. 69 (1995) 2751–2758.
[11] N.E. Kohl, E.A. Emini, W.A. Schleif, L.J. Davis, J.C. Heimbach, R.A. Dixon, E.M.
Scolnick, I.S. Sigal, Active human immunodeficiency virus protease is required for viral infectivity, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 85 (1988) 4686–4690.
[12] T.A. Knox, L. Oleson, L.L. von Moltke, R.C. Kaufman, C.A. Wanke, D.J. Greenblatt, Ritonavir greatly impairs CYP3A activity in HIV infection with chronic viral hepatitis, J. Acquir. Immune Defic. Syndr. 49 (2008) 358–368.
[13] P.A. Pham, C.W. Hendrix, P. Barditch-Crovo, T. Parsons, W. Khan, M. Parish, C. Radebaugh, K.A. Carson, G.E. Pakes, R. Qaqish, C. Flexner, Amprenavir and lopinavir pharmacokinetics following coadministration of amprenavir or fosamprenavir with lopinavir/ritonavir, with or without efavirenz, Antivir. Ther. 12 (2007) 963–969.
[14] P. Yeni, Tipranavir: a protease inhibitor from a new class with distinct antiviral activity, J. Acquir. Immune. Defic. Syndr. 34 (Suppl. 1) (2003) S91–S94.
[15] M. Pfister, L. Labbe, J.F. Lu, S.M. Hammer, J. Mellors, K.K. Bennett, S. Rosenkranz, L.B. Sheiner, Effect of coadministration of nelfinavir, indinavir, and saquinavir on the pharmacokinetics of amprenavir, Clin. Pharmacol. Ther. 72 (2002) 133–141.
[16] R.S. Cvetkovic, K.L. Goa, Lopinavir/ritonavir: a review of its use in the management of HIV infection, Drugs 63 (2003) 769–802.
[17] M.B. Wire, M.J. Shelton, S. Studenberg, Fosamprenavir: clinical pharmacokinetics and drug interactions of the amprenavir prodrug, Clin. Pharmacokinet. 45 (2006) 137–168.
[18] K. McKeage, C.M. Perry, S.J. Keam, Darunavir:, A review of its use in the management of HIV infection in adults, Drugs 69 (2009) 477–503.
[19] A.J. Busti, R.G. Hall, D.M. Margolis, Atazanavir for the treatment of human immunodeficiency virus infection, Pharmacotherapy 24 (2004) 1732–1747.
[20] S.A. Sheweita, Drug-metabolizing enzymes: mechanisms and functions, Curr. Drug. Metab. 1 (2000) 107–132.
[21] J. Hodgson, ADMET—turning chemicals into drugs, Nat. Biotechnol. 19 (2001) 722–726.
[22] D.W. Nebert, D.W. Russell, Clinical importance of the cytochrome P450, Lancet 360 (2002) 1155–1162.
[23] T. Lynch, A. Price, The effect of cytochrome P450 metabolism on drug response, interactions, and adverse effects, Am. Fam. Physician 76 (2007) 391–396.
[24] E. Tanaka, Clinically important pharmacokinetic drug–drug interactions: role of cytochrome P450 enzymes, J. Clin. Pharm. Ther. 23 (1998) 403–416.
[25] M. Jayakanthan, G. Wadhwa, T. Madhan Mohan, L. Arul, P. Balasubramanian, D. Sundar, Computer aided drug design for cancer-causing H-Ras P21 mutant protein, Lett. Drug Des. Discov. 6 (2009) 14–20.
[26] U. Gowthaman, M. Jayakanthan, D. Sundar, Molecular docking studies of dithionitrobenzoic acid and its related compounds to protein disulfide isomerase: computational screening of inhibitors to HIV-1 entry, BMC Bioinformatics 9 (Suppl. 12) (2008) S14.
[27] G.M. Morris, D.S. Goodsell, R.S. Halliday, R. Huey, W.E. Hart, R.K. Belew, A.J. Olson, Automated docking using a Lamarckian genetic algorithm and an empirical binding free energy function, J. Comput. Chem. 19 (1998) 1639–1662.

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Corrosion protection, thermodynamic, MDS and DFT calculation of two environmentally friendly inhibitors: α-Hydroxyphosphonate.

Ouksel Louiza
PhD, Laboratory of Electrochemistry and Materials (LEM) Faculty of Technology, University of Ferhat Abbes, Setif-1, 19000 Setif, Algeria, email: l.ouksel@univ-setif.dz

Chermat Sabah

PhD, Laboratoire Projet Urbain Ville et Territoire (LPUVIT), Université Ferhat Abbas Sétif-1.19000 Sétif, Algeria, email : s.chermat@univ-setif.dz

Abstract :

The inhibitive potential of XC48 steel corrosion against 1 M HCl was measured by chemical and electrochemical tests. Chemical weight loss indicates that the adsorption on the steel surface of the XC48 complies with the isotherm of Langmuir, while polarization measurements indicate that the inhibition mechanism is mixed. The findings of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) show an improvement in the efficiency of inhibition by increasing the concentration of inhibitors. The surface topographies were analyzed by Microscopy of the Atomic Force (AFM). The Density Functional Theory (DFT) with the correlation function of B3LYP and the basis sets of 6-31G (p, d) Some theoretical physical-chemical parameters affecting corrosion inhibition were determined and, on the other hand, the Frontier Molecular Orbitals (FMOs) and Molecular Electrostatic Potentials (MEP) were established by the DFT and their relationship with corrosion inhibition was discussed. In the end, the Monte-Carlo based Molecular Dynamics Simulations (MDS) calculations were accomplished to simulate the interface configuration between the inhibitor molecules and Fe (110)/H_2O.

Key words: *α-Hydroxyphosphonate, Corrosion, inhibition.*

Introduction:

Ces dernières années, plusieurs composés organiques sont utilisés comme inhibiteurs en milieu acide de la corrosion de l'acier et leur rôle au cours du processus de corrosion a été étudié. Ces inhibiteurs pénètrent dans l'interface double couche et remplacent les molécules d'eau. Les composés organiques contenant des hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote, le soufre, le cycle aromatique et le phosphore forment une barrière entre la surface du métal et la solution. L'adsorption des molécules organiques sur les surfaces métalliques est influencée par plusieurs propriétés physiques et chimiques de la molécule, de la surface métallique et du

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

milieu électrolytique ; ces paramètres déterminent les types d'interaction de la molécule et du métal.

L'utilisation de composés organophosphorés comme inhibiteurs de corrosion du métal et des alliages est largement appliquée en raison de leur faible toxicité, de leur grande stabilité (Prabakaran et al, 2014 ; Schmitt et al ,1984 ; Poczik et al, 2001) et de leur adsorption à la surface du métal (Bereket et al, 2002 ; Ali et al, 2003 ; Olivares et al, 2006). L'utilisation de phosphonate pour la protection de l'acier au carbone contre la corrosion dans différents milieux a été rapportée par diverses recherches (Popova et al, 2003 ; Frang et al, 1983 ; Choi et al, 2002)

Une attention considérable a été accordée aux hydroxyphosphonates car ils présentent des propriétés antibactériennes, antivirales, anticancéreuses et antioxydantes, ainsi qu'ils sont des précurseurs d'une variété importante de dérivés de phosphonate (Telegdi et al, 2001 ; Amar et al, 2003 ; Amar et al, 2008). Peu de recherches ont utilisé les α-hydroxyphosphonates comme inhibiteur de corrosion.

Le but de ce travail est l'étude, au moyen d'analyses gravimétriques et électrochimiques telles que les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), de l'inhibition de l'acier XC48 en milieu HCl 1M par 1 et 2. Technique d'analyse de surface comme la microscopie à force atomique (AFM) a été utilisé pour étudier la nature du film protecteur formé sur la surface métallique. Les paramètres thermodynamiques ont également été calculés et discutés. Les paramètres chimiques quantiques et la carte de potentiel électrostatique moléculaire (ESP) de l'inhibiteur ont été calculés en phases gazeuse et aqueuse. Des simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées avec des dalles sous vide et des solutions aqueuses en utilisant le module localisateur d'adsorption pour obtenir les configurations d'adsorption et les énergies de 1 et 2 sur les interfaces Fe (100) et Fe (100)/H_2O.

Materials and methods:

1. Méthode gravimétrique

L'analyse gravimétrique est un moyen chimique pour déterminer certains paramètres de corrosion comme le taux de corrosion et l'efficacité d'inhibition. Les spécimens nettoyés avec la surface externe S ont été immergés en triple, pendant t = 6 h, dans une solution de HCl 1M avec diverses concentrations de 1 ou 2 de C = 0 à 0,4 mM à deux températures T_1= 298 et T_2= 328 K.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

La perte de poids moyenne ΔW a été calculée à l'aide de l'équation (1) :

$$< \Delta W > = \frac{\sum_1^3 (W_{Avant} - W_{aprés})}{3} \quad (1)$$

Où W_{avant} et $W_{aprés}$ sont respectivement le poids de l'éprouvette avant et après l'immersion.

Les taux de corrosion $_{CRW}$, la couverture surfacique et l'efficacité d'inhibition correspondante IE_W (%) obtenus à partir des tests gravimétriques ont été calculés à l'aide des équations (2, 3 et 4) respectivement :

$$C_{RW} = < \Delta W > / St \quad (2)$$
$$\theta = (C^0_{RW} - C_{RW})/C^0_{RW} \quad (3)$$
$$IE_W(\%) = [(C^0_{RW} - C_{RW})/C^0_{RW}] \times 100 \quad (4)$$

C^0_{RW} et C_{RW} sont les taux de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteurs, respectivement.

Les paramètres thermodynamiques en tant qu'énergie d'activation ont été évalués graphiquement à partir de la vitesse de corrosion de l'équation d'Arrhenius (5) comme suit :

$$C_{RW} = A\exp\left(-E_a/RT\right) \quad => \quad \log\frac{C_{RW_2}}{C_{RW_1}} = \frac{E_a}{2.303R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \quad (5)$$

A est la constante d'Arrhenius, R est la constante universelle des gaz et CR_{W1} et CR_{W2} sont les taux de corrosion aux températures T1 et T_2 respectivement.

La chaleur d'adsorption Qads a été calculée à l'aide de l'équation (6) :

$$Q_{ads} = 2.303R\left[\log\left(\frac{\theta_2}{1-\theta_2}\right) - \log\left(\frac{\theta_1}{1-\theta_1}\right)\right] \times \left(\frac{T_1 \times T_2}{T_2 - T_1}\right) \quad (6)$$

Où θ_1 et θ_2 sont les degrés de couverture de surface de l'inhibiteur aux températures T_1 et T_2 respectivement.

Les valeurs expérimentales de à différentes concentrations d'inhibiteur C ont été ajustées en utilisant diverses isothermes d'adsorption.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + c \quad (7)$$

K_{ads} est la constante d'équilibre de l'adsorption de l'inhibiteur et lié à l'énergie d'adsorption libre (ΔG^0_{ads}) suivant l'équation (8) :

$$\Delta G^0_{ads} = -RTLn(55.5K_{ads}) \quad (8)$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

2. Méthode électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un PGZ 301 voltalab 40 (les données ont été analysées avec le logiciel Volta Master IV) et en utilisant une cellule de verre à trois électrodes (Saturated Calomel Electrode (SCE) comme référence, une plaque de platine comme Counter Electrode (CE) et XC48 acier comme électrode de travail (WE) avec surface de travail S = 0,18 cm2). La valeur de potentiel en circuit ouvert (OCP) a été stabilisée jusqu'à 30 min pour chaque mesure électrochimique avec une vitesse de balayage de 0,5 mV/s. Diverses concentrations de 1 ou 2 ont été utilisées dans du HCl 1 M comme électrolyte.

Les paramètres, potentiel de corrosion E_{corr}, densités de courant i_{corr} ont été évalués à partir de l'extrapolation de Tafel, l'efficacité d'inhibition correspondante IE_P a été calculée à l'aide de

$$IE_p(\%) = [(i^0_{corr} - i_{corr})/i^0_{corr}] \times 100 \qquad (9)$$

Où i^0_{corr} et i_{corr} sont la densité de courant de corrosion en l'absence et en présence d'inhibiteurs, respectivement.

Les expériences de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont été réalisées dans le domaine fréquentiel de 100 kHz à 30 mHz, avec une amplitude de 10 mV en utilisant un courant alternatif (AC) au potentiel de circuit ouvert. L'efficacité d'inhibition correspondante (IEEIS) des inhibiteurs a été calculée à partir des valeurs de résistance de transfert de charge en utilisant l'équation (10):

$$IE_{EIS}(\%) = [(R_{ct} - R^0_{ct})/R_{ct}] \times 100 \qquad (10)$$

Où R^0_{ct} et R_{ct}sont respectivement la résistance en l'absence et en présence de 1 ou 2.

Les valeurs de capacité à double couche ont été atteintes à la fréquence maximale (fmax) et calculées à l'aide de l'équation suivante :

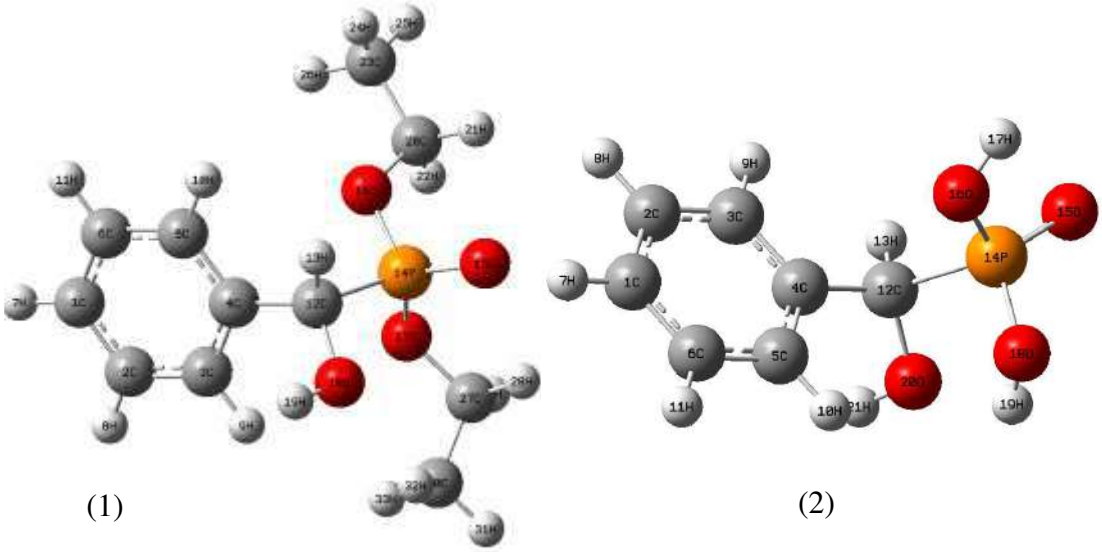
$$C_{dl} = (1/2\pi f_{max}) \times (1/R_p) \qquad (11)$$

Results and discussions:

1. Résultats de la chimie quantique

La figure1 montre les structures optimisées de la molécule 1 et 2.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)



(1) (2)

Fig. 1 : Structures optimisées de molécule 1 et 2.

La distribution spatiale de l'orbitale moléculaire frontière est illustrée à la figure 2. La capacité réactive des HOMO et LUMO est liée à leurs orbitales moléculaires frontières (Gece et al, 2008), l'énergie de l'orbitale moléculaire la plus occupée (E_{HOMO}) des molécules et directement lié au potentiel d'ionisation, signifie la capacité de donner des électrons à attirer des molécules acceptrices avec une orbitale moléculaire vide de faible énergie et peut ainsi expliquer l'adsorption de 1 et 2 sur XC48 au moyen de paires délocalisées d'électrons. Tandis que l'énergie de l'orbitale moléculaire inoccupée la plus basse (E_{LUMO}) est directement liée à l'affinité des électrons, ce qui signifie la tendance à recevoir des électrons. Les surfaces verte et rouge représentent la différence de densité électronique, les régions rouges montrent des régions de charge négative (accumulation d'électrons) et les régions vertes montrent des régions de charge positive (perte d'électrons). La distribution de la densité électronique de LUMO et HOMO est localisée principalement sur le cycle benzénique, suggérant que le cycle benzénique forme les sites actifs d'adsorption sur XC48.

Comme le montre le tableau 2, le 1 et le 2 ont un faible ΔE_{gap} (5,59 et 5,44 eV respectivement), ce qui implique une grande capacité à accepter les électrons de l'orbitale d de Fe et une grande stabilité du Fe-1 et Complexes Fe–2. Dans cette étude, les valeurs ΔN sont inférieures à 3,6 pour les formes ester et acide, ce qui indique que les électrons sont transférés des molécules vers l'acier XC48, et conduisent à des liaisons de coordination en favorisant la formation d'une couche protectrice contre la corrosion.

1 2

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

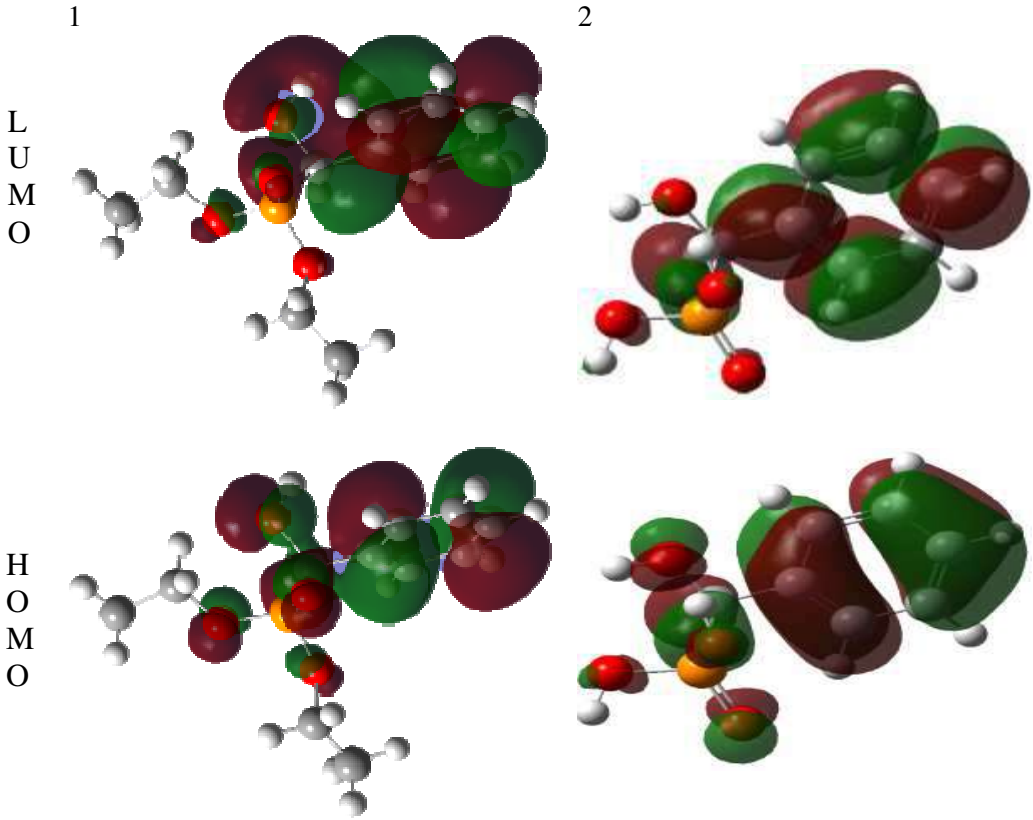


Fig.2: Orbital atomique.

Tableau.1 : Paramètre de la chimie quantique.

Quantum parameters	DHPMP		HPMPA	
	Gas	Water	Gas	Water
E_{tot} (KeV)	-29.16	-29.16	-24.88	-24.88
E_{HOMO} (eV)	-7.15	-6.71	-6.47	-6.31
E_{LUMO} (eV)	-1.41	-1.12	-1.01	-0.87
Ionization potentiel (I, eV)	7.15	6.71	6.47	6.31
Electron affinity (A, eV)	1.41	1.12	1.01	0.87
ΔE gap (eV)	5.74	5.59	5.46	5.44
Dipolar moment (μ, D)	2.34	2.61	4.93	5.83
Global hardness (η, eV)	2.87	2.79	2.73	2.70
Global softness (σ, eV^{-1})	0.34	0.35	0.36	0.36
Electronegativity (χ , eV)	4.28	3.92	3.74	3.59
Global electrophilicity(ω)	3.1901	2.7620	2.5612	2.3711
ΔN	0.4732	0.5509	0.5964	0.6295

$I = -E_{HOMO}$, $A = -E_{LUMO}$, $\chi = -[1/2(E_{LUMO} + E_{HOMO})]$, $\eta = 1/2(E_{LUMO} - E_{HOMO})$, $\omega = \chi^2/2\eta$. $\sigma = 1/\eta$.

2. Simulations de la dynamique moléculaire

La simulation de la dynamique moléculaire de l'adsorption des molécules 1 et 2 à l'état gazeux sur la surface de Fe (100) a été étudié et pour se rapprocher des configurations

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

d'adsorption réelles du système étudié, nous avons effectué aussi des simulations de la dynamique moléculaire en présence des molécules d'eaux, les résultats obtenus sont représentés par la Figure 3. On constate, qu'en présence de molécules d'eaux l'acide AHPMP est adsorbée sur la surface de Fe (100) dans une orientation horizontale, ce qui donne une meilleure couverture de la surface de l'acier XC48.

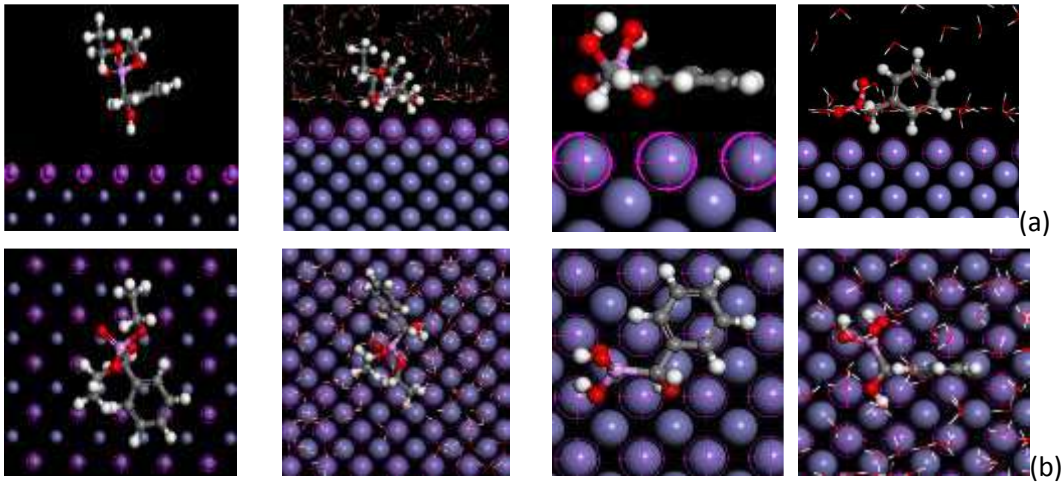


Fig 3 : Les configurations d'équilibre d'adsorption des molécules 1 et 2 sur la surface Fe (100) sans et avec solvant (a) vue de profil (b) vue de dessus.

3. Résultats de la gravimétrie

Le tableau 3 montre les valeurs des paramètres de la couverture de surface, le taux de corrosion C_{WR} et l'efficacité d'inhibition correspondante IE_W estimée à partir de la mesure gravimétrique.

Tableau 2: Gravimetric measurement and thermodynamic parameters results.

C (mM)		T = 298 K					T = 328 K					Thermodynamic parameters	
		θ	C_{RW}	IE_w	K_{ads}	ΔG^0_{ads}	θ	C_{RW}	IE_w	K_{ads}	ΔG^0_{ads}	E_a	Q_{ads}
1	0	-	1,72	-	2.222	-34.75	-	5.93	-	1.818	-37.70	33.56	-
	0.1	0.66	0.584	66			0.5	2.67	55			41.17	-9.98
	0.2	0.74	0.447	74			0.6	2.25	62			43.77	-13.72
	0.3	0.79	0.361	79			0.6	1.89	68			44.82	-14.38
	0.4	0.83	0.292	83			0.7	1.78	70			48.68	-16.97
2	0	-	1.72	-	2.816	-35.34	-	5.93	-	2.127	-38.28	33.56	-
	0.1	0.74	0.447	74			0.6	2.02	66			40.87	-12.73
	0.2	0.85	0.258	85			0.7	1.36	77			45.03	-14.97
	0.3	0.89	0.189	89			0.8	1.01	83			45.38	-15.59
	0.4	0.92	0.137	92			0.8	0.83	86			48.95	-19.96

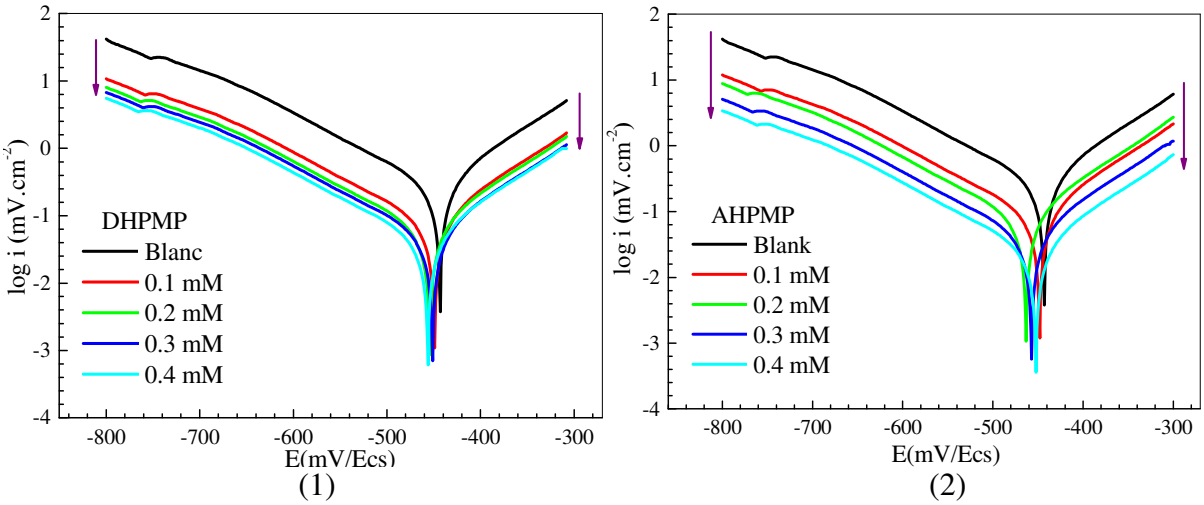
System unit : C_{RW} ($mg.h^{-1}.mm^{-2}$), IE_w (%), E_a ($KJ.mol^{-1}$), Q_{ads} ($KJ.mol^{-1}$), K_{ads} ($10^4.L.mol^{-1}$), ΔG^0_{ads} ($KJ.mol^{-1}$).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

L'ajout de 0,4 mM des dérivés 1 et 2 dans le milieu agressif augmente l'énergie d'activation qui rend le processus de protection efficace. De plus, des valeurs élevées de constantes d'équilibre indiquent qu'il existe une forte interaction entre les molécules 1 et 2 et la surface de l'acier XC48. De plus, des valeurs négatives de ΔG^0_{ads} et Q_{ads} prouvent que le processus d'adsorption est spontanément exothermique et une bonne stabilité de la couche adsorbée sur la surface métallique (Bourzami et al, 2019)

4. Courbes de Tafel

Les courbes Tafel pour l'acier XC48 dans une solution d'HCl 1M à différentes concentrations de 1 et 2 sont présentées sur la figure 4.



(1) (2)

Fig.4: Courbes de Tafel pour l'acier XC48 obtenu à 293 K dans une solution d'HCl 1M à différentes concentrations de 1 et 2.

La figure 4 montre que l'ajout de 1 et de 2 diminue les densités de courant anodique et cathodique, sans modification significative du potentiel de corrosion ; ce résultat démontre le caractère mixte du système d'inhibition.

Les paramètres de corrosion électrochimique, comme le potentiel de corrosion Ecorr (mV/SCE), les pentes de Tafel cathodique et anodique ßc et ßa (mV/dec), la densité de courant de corrosion icorr (µA cm–2) et l'efficacité d'inhibition IEp (%) sont donnés dans le tableau 4.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Tableau 3: Paramètres électrochimiques.

	C *(mM)*	$-E_{corr}$ *(mV/SCE)*	i_{corr} *($\mu A/cm^2$)*	$-ß_C$ *(mV/dec)*	$ß_a$ *(mV/dec)*	IE_p *(%)*
DHPMP	0	443	166	92	67	–
	0.1	443	48	88	63	71
	0.2	454	38	59	52	77
	0.3	449	31	73	62	81
	0.4	449	27	70	54	84
HPMPA	0	443	166	92	67	–
	0.1	448	51	87	65	69
	0.2	463	46	84	63	72
	0.3	457	25	83	63	85
	0.4	452	16	81	63	90

De la méthode de polarisation, nous pouvons conclure que, 1 et 2 protègent bien la surface de l'acier XC48 en raison de la diminution de l'icorr et de l'augmentation des efficacités d'inhibition avec des concentrations croissantes, l'acide présent également de meilleurs résultats que l'ester (Ouksel et al, 2020).

5. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les courbes de Nyquist pour l'acier doux après 1 h d'immersion dans une solution de HCl 1 M en l'absence et en présence de concentrations variables de 1 et 2 à 298 K sont présentées sur la figure 5.

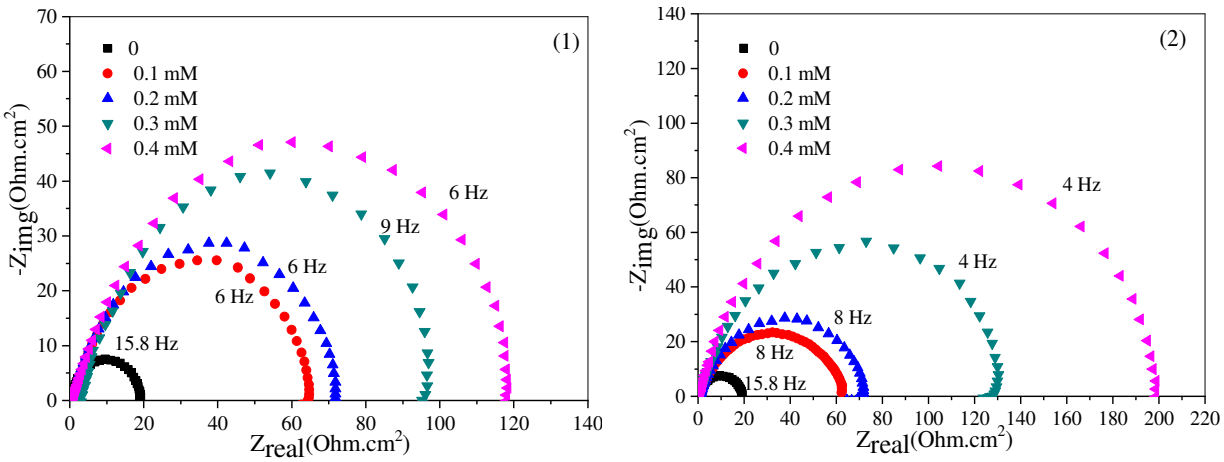


Fig.5: Diagramme de Nyquist de l'acier XC48 dans une solution 1M d'HCl. Sans et avec différent concentrations de 1 et 2 à 293 K.

Les courbes d'impédance présentent un seul demi-cercle capacitif. Ces tracés de Nyquist ne sont pas des demi-cercles parfaits et cela peut être attribué à la distribution de

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

fréquence de l'impédance interfaciale. Ce comportement est le résultat de la rugosité, de l'hétérogénéité de la surface et de l'action d'adsorption-désorption des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier XC48. Le diamètre des demi-cercles en présence de 1 et 2 était plus grand que celui observé dans la solution témoin 1M HCl et augmente avec l'augmentation des concentrations d'inhibiteurs, ce qui peut être lié à l'augmentation de la couverture de surface des molécules inhibitrices sur la surface de l'acier XC48.

Tableau 4: paramètres électrochimiques.

	C	R_p	C_{dl}	IE_{EIS}
2	0.0	19	530	–
	0.1	65	387	71
	0.2	73	346	74
	0.3	100	270	81
	0.4	120	209	84
1	0.0	19	530	–
	0.1	63	354	71
	0.2	72	347	73
	0.3	131	243	86
	0.4	200	199	91

6. Analyses par microscopie électronique à balayage(MEB)

La figure 6 montre les photographies de microscopie électronique à balayage (SEM) des différentes surfaces de l'acier XC48. La micrographie de surface de l'acier XC48 immergée dans la solution acide sans inhibiteur montre une couche de corrosion hétérogène. Au contraire, la micrographie de surface en présence de 0,4 mM de 1 (figure 6 c) est recouverte d'un produit en forme de cristaux indiquant la présence d'un produit organique, par contre l'acide (figure 6d) ont formés une couche homogène. Ces observations montrent que l'inhibition est dû à la formation d'un dépôt adhérent, stable et insoluble qui limite l'accès de l'électrolyte à la surface de l'acier, formation d'une couche protectrice.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

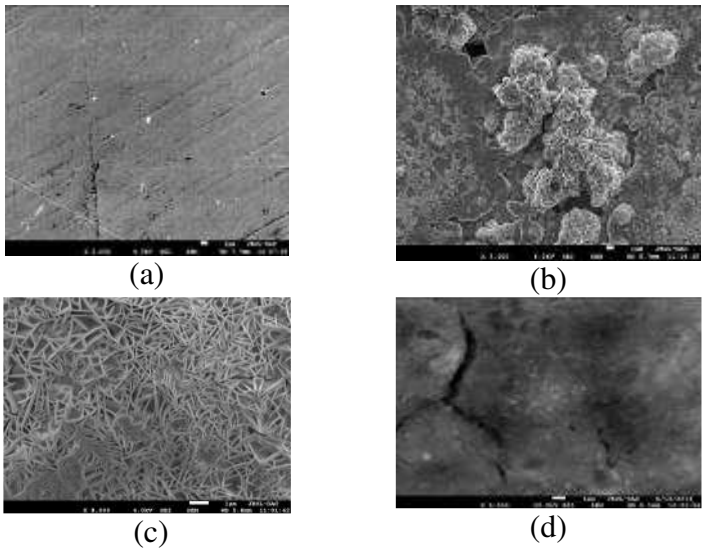


Fig 6 : Morphologies de l'acier XC48 : (a) acier nue(b) après 6 h d'immersion dans 1M d'HCl/DMF/H_2O (c) 0,4 mM de 1(d) 0,4 mM de 2.

Conclusion :

A partir des calculs de la chimie quantique, on confirme que les orbitale moléculaire sont principalement localisés autour du cycle aromatique. Les énergies des orbitales HOMO de tous les composés sont basse, ceci confère aux molécules un caractère électrophile. Tous les paramètres de la chimie quantique montre que les composés synthétisés peuvent être utilisés comme inhibiteurs de corrosion.

Les résultats de la simulation de la dynamique moléculaire indiquent que l'ester (1) et l' acide (2) testés sont adsorbés parallèlement à la surface du métal, ce qui confirme la forte interaction avec les atomes du fer.

Nous confirmons à partir des résultats de l'analyse gravimétrique que tous les composés étudiés forment une couche protectrice sur l'acier XC48, remarqué par l'augmentation du taux de recouvrement, et que les efficacités inhibitrices de l'acide est supérieure à celles de l'ester.

De la méthode de polarisation, nous pouvons conclure que, les composés étudiés protègent bien la surface de l'acier XC48 en raison de la diminution de la densité du courant de corrosion, et montre aussi que les efficacités inhibitrices du composé acide (2) est supérieure à celle du composé ester (1). De même, la spectroscopie d'impédance électrochimique nous informe de la formation d'une couche protectrice contre la corrosion de l'acier XC48.

References

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Ali S.A., Saeed M.T., Rahman S.U., **(2003)** the isoxazolidines: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic medium, Corros. Sci. 45 253-266

Amar H., **J. Benzakour, A. Derja, D. Villemin, B. Moreau, T. Braisaz, A. Tounsi, (2008)** Synergistic corrosion inhibition study of Armco iron in sodium chloride by piperidin-1-yl-phosphonic acid–Zn2+ systemCorros. Sci. 50 124-130.

Amar H., J. Benzakour, A. Derja, D. Villemin, B. Moreau, (2003) Corrosion inhibition study of iron in sulphuric acid 1M by hexa methylene diamine tetra methyl-phosphonic acid J. Electroanal. Chem.558 131-139.

Bereket G., Hur E., Ogretir C., (2002): Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium, J. Mol. Struct THEOCHEM 578 79-88.

Bourzami R., L. Ouksel, N.Chafai, (2019), Synthesis, spectral analysis, theoretical studies, molecular dynamic simulation and comparison of anticorrosive activity of an ester and an acid α–Hydroxyphosphonates, J. Mol, Struct, 1195 , 839-849

Choi D.J., You S.J., Kim J.G., Mater. Sci. Eng. A 335 (2002) 228-235.

Frang J. L., (1983) Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid 0.5 M by hexa methylene diamine tetramethyl-phosphonic acid Defence Industry Press, Beijing, China, 273

Olivares O., Likhanova N.V., Gomez B., J. Navarrete, M.E. Llanos-Serrano. (2006), Electrochemical and XPS studies of decylamides of α-amino acids adsorption on carbon steel in acidic environment, Applied Surface Science 152, 2894-2909

E. Arce, J.M. Hallen, (2016) Electrochemical Studies of the Inhibition Effect of 2-Dimethylaminoethanol on the Corrosion of Austenitic Stainless Steel Type 304 in Dilute Hydrochloric Acid Appl. Surf. Sci. 252, 2894-2909.

Ouksel L., R. Bourzami, S. Chafaa, N.Chafai, (2020) Solvent and catalyst-free synthesis, corrosion protection, thermodynamic, MDS and DFT calculation of two environmentally friendly inhibitors: Bis-phosphonic acids, J. Mol, Struct, 1222, 128813

Poczik P. P, I. Felhosi, J. Telegdi, M. Kalaji, E. K_alm_an, (2001) Layer formation by 1,7-diphosphono-heptaneJ. Serb. Chem. Soc. 66 859-870.

Popova A., Sokolova E., Raicheva S., Christov M. (2003), AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, Corros. Sci. 45, 33-58.

Prabakaran M., Vadivu K., Ramesh S., Periasamy V., (2014), Corrosion protection of mild steel by a new phosphonate inhibitor system in aqueous solution, Egypt.J. Pet.23, 367-377

Telegdi M.M., Shaglouf A., Shaban F.H., Karman I., M Mohai Betroti, E. Kalman, (2001) Influence of cations on the corrosion inhibition efficiency of aminophosphonic acid, Electrochim. Acta 46, 3791-3799

Schmitt G., (1984), Application of inhibitors for acid media: report prepared for the European federation of corrosion working party on inhibitors, Corros. J. 19,165-176

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

QUANTITATIVE ANALYSES OF POLYPHENOLS AND METHYLXANTHINES IN COMMERCIAL GREEN TEA

Yamina BOULMOKH
1, Senior lecturer, Laboratoire de Chimie Appliquée, Université 8 mai 1945 Guelma, Algérie, e-mail: boulmokh.yamina@univ-guelma.dz

Karima BELGUIDOUM
2, Senior lecturer, Laboratoire de Chimie Appliquée, Université 8 mai 1945 Guelma, Algérie, e-mail: belguidoum.karima@univ-guelma.dz

Habiba AMIRA-GUEBAILIA
3, Professor, Laboratoire de Chimie Appliquée, Université 8 mai 1945 Guelma, Algérie, e-mail: guebailia.habiba@univ-guelma.dz

Abstract:
The interest in the study of tea composition and its control is increasing because of multiple health benefits of tea extracts. In this study, quantitative analyses of tea samples were performed in order to determine the concentrations of: five polyphenols (four catechins and one phenolic acid) and three methylxantines, in eight samples of green tea of Algeria markets by HPLC-DAD. Two different extraction methods were performed: an infusion in hot water, for 5 min and a multistep extraction process using hydromethanol. The chromatograms show the good separation of metabolites, especially for the tea infusions. Indeed, all the peaks have shown good symmetry with normal Gaussian shapes and linear baselines. The catechins contents followed the sequence: EGCG > ECG > EC > EGC in both infusion and hydromethanol extracts. Methylxantines level followed the sequence: Caffeine > Theobromine > Theophylline. Levels of methylxantines were higher in infusions than in the hydromethanol extracts, whereas catechins levels were found to be higher in hydromethanol extracts than in infusions.
Key words: Catechins; Methylxantines; Green tea; HPLC-DAD; Quantification.

Introduction:

Tea is among the most widely consumed drinks in the world. Its consumption has increased over the last twenty years due to the correlation between tea intake and health benefits. It is normally produced from the leaves of the main three varieties of *Camellia sinensis*: var Sinensis, var Assamica and var Cambodia, the two first varieties are the most abundant.

There are six types of tea: white, yellow, green, oolong, black and pu-erh. The main difference between them is oxidation. The green tea made from young leaves of the plant is not oxidized. It is considered as a dietary source of antioxidant nutrients, with multiple human health benefits (Masoum, Heshmat, 2015).

Tea is considered as a rich source of polyphenols including catechins, theaflavins and thearubigins which are thought to contribute to the health benefits of tea (Frei, Higdon, 2003). In addition to catechins, green tea contains also caffeine, to a lesser degree the two methylxantines: theophylline and theobromine and gallic acid.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

It has been found that catechins have a variety of biological and pharmacological properties such as: antioxidative (Hanasaki, et al., 1994, Chen, Chan, 1996), antibacterial (Fukai, et al., 1991), anticarcenogenic and mutagenic activities (Mukhtar, et al., 1992).

Caffeine is an addictive stimulant that affects the central nervous system (Nehling, et al., 1992). Theophylline and theobromine are known for their physiological effects, such as gastric acid secretion, diuresis and stimulation of central nervous system (Graham, 1978). Gallic acid, the main phenolic acid of green tea, shows essentially hepatoprotective effects (Nabavi, et al., 2013) and antioxidant properties (Yen, et al., 2002).

Problematic:

In the Algerian market, different brands of green tea are available at different prices, with leaves of different shapes and colors. However the color and taste of their infusions are indistinguishable, which prompted us to know the intrinsic difference in the amount of some polyphenols and methylxantines. According to the results obtained from the quantifications of these compounds, we will have an idea on the quality of tea and specifically green tea consumed by the Algerian population.

To the best of our knowledge, no work relating to the investigation and/or the quantification of the components of teas sold on the Algerian market has been reported.
From this observation, it seemed obvious to quantify by HPLC-DAD, the most important constituents of eight brands of green tea on the Algerian market.

Materials and methods:

The methanol used for extraction and analytical chromatography, is of HPLC grade. Formic acid was of purity > 99 % and water was distilled and filtered twice. The standard molecules (Epicatechin (EC), Epigallocatechin (EGC), Epicatechingallate (ECG), Epigallocatechin gallate (EGCG), Gallic acid, Caffeine, Theophylline and Theobromine) were of purity greater than 97%. All reagents were purchased from Sigma-Aldrich (Germany).

Eight commercial green teas (S1- S8), originated in China, were purchased at Guelma town.

HPLC analysis was conducted using an Agilent 1260 infinity series apparatus (DE, Germany), operating with a quaternary pump system, a flow range 0.05 - 5.0 ml/min, a pressure operating range (0 - 600 bar) and a recommended pH (1- 12.5).

The apparatus is equipped with a Zorbax Eclipse Plus C 18 column (analytical 4.6x250mm; 5-Micron) (Agilent, USA). The whole system was monitored by the Chem-Station software. The peaks were identified based on their retention times. The peak area of compounds were taken from the chromatograms recorded at 280 nm for the four catechins and Gallic acid and at 273 nm for the three methylxantines studied.

Preparation of green tea leaves extracts by hydromethanol: The tea extracts were prepared as follows: in the first step 0.5 g of each tea sample were extracted with 15 ml of 50% methanol/water, under stirring, using an ultrasound bath for 20 min at 30°C, then the sample was centrifuged for 10 min using a universal centrifuge with a maximum speed of 4000 rpm. The supernatant was collected and the solid residue was subjected to the second

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

extraction step with 15 ml of 75% methanol/water and finally with 15 ml of 100% methanol. The extracts were combined, filtered and water was added to obtain a final volume of 100 ml (Belguidoum, et al., 2014). For the analyses, we proceeded to dilutions, when necessary.

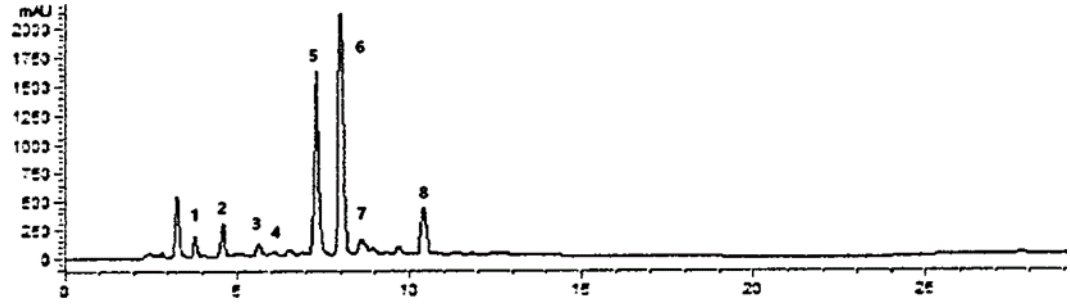
Preparation of green tea leaves infusions: 2 (Two) g of green tea leaves were allowed to soak in 100 ml of hot (at 85° C) distilled water, for 5 minutes. Dilutions were carried out when needed.

The solutions of standards were prepared by diluting the pure compounds in methanol/water (50:50) at four different concentrations (1; 0.75 ; 0.5 and 0.25 mg/ml).

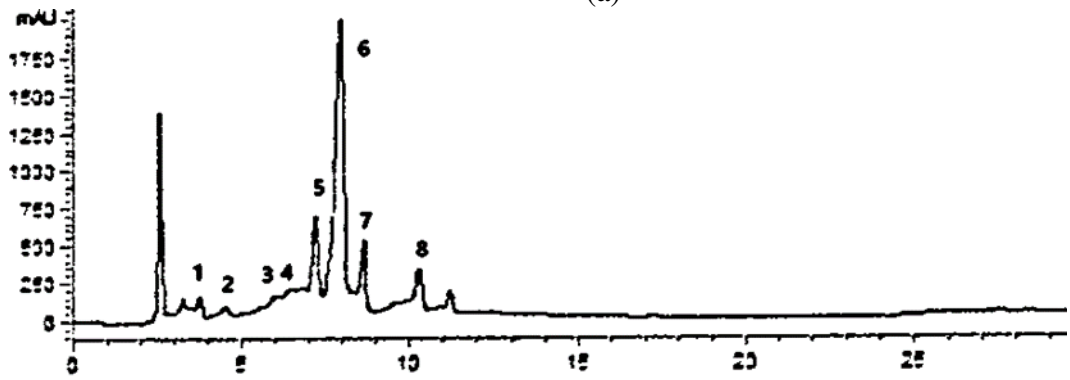
For HPLC analysis, 20 µl of each standard and tea solutions were injected in triplicate in the HPLC apparatus which is equipped with an automated sample injector allowing for the injection of up 100 samples per sequence.

Results and discussions:

Two different methods of extraction were used: the first one was an infusion in hot water in order to simulate the tea drink preparation and to conclude about the catechins and methylxantines content of a cup of tea. This method has already been used and reported by several authors (Friedman, et al., 2006, Theppakorn, et al., 2014). It's worth noting here, that compounds were greatly separated and chromatograms obtained for the infusions showed high resolution and selectivity. In the case of multistep extraction method in which, hydromethanol mixtures were used, the compounds were well separated but the baselines were not as linear as those obtained in the case of infusions (Fig. 1).



(a)



(b)

Fig. 1: HPLC chromatograms of a sample of tea: (a) Extraction by infusion in hot water, (b) Extraction by hydromethanol, 1: Gallic acid, 2: Theobromine, 3: EGC, 4: Theophylline, 5: Caffeine, 6: EGCG, 7: EC, 8: ECG.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Concentrations of individual and total catechins in hydromethanol green tea extracts : The analysis of the results shows that the EGCG has the highest level among all studied metabolites. The maximum and minimum amounts of EGCG were 91.26 mg/g, found in the sample S4 and 43.19 mg/g, found in sample S3, respectively. Our results are in agreement with the literature in terms of EGCG concentrations (Friedman, et al., 2006).
Concentrations of ECG and EC are almost the same for samples S6 and S7 and remain close to each other for the other samples.
Concentrations of catechins followed the sequence: EGCG > ECG > EC > EGC.
Additionally, we calculated the total catechins (TC) values, which is the sum of individual concentrations of the catechins. The sample S4 has the highest TC value (151.89 mg/g). This result shows the high quality of this green tea brand because it contains high level of antioxidant compounds (EGCG, ECG, EGC and EC). It should be noted that the cost of sample S4 is 30 times higher than that of S7 having a TC level of 73.77 mg/g. The lowest TC value (63.32 mg/g) was detected in sample S3 (Table 1).
Concentrations of individual and total catechins in infusions of green tea samples : The major component in infusions as in methanol/water extracts is EGCG whose levels varied from 20.01 mg/g to 39.72 mg/g with the highest concentration (39.72 mg/g) detected in sample S4. Catechins contents follow the sequence: EGCG > ECG > EC > EGC. Total catechins varied from 30.79 mg/g in sample S8 to 62.02 mg/g in sample S4. It should be noted that EC and EGC levels are very close to each other for all samples (Table 1).

Sample	**EGCG**	**ECG**	**EC**	**EGC**	**TC**
Hydromethanol extracts, concentration in mg/g					
S1	47.31 ± 1.10	27.66 ± 0.60	19.24 ± 0.44	1.76 ± 0.14	95.97 ± 2.28
S2	48.31 ± 0.50	15.49 ± 0.11	13.45 ± 0.84	1.51 ± 0.055	78.76 ± 1.505
S3	43.19 ± 1.13	11.22 ± 0.12	7.43 ± 0.59	1.48 ± 0.06	63.32 ± 1.90
S4	91.26 ± 0.14	35.17 ± 0.07	22.63 ± 0.43	2.83 ± 0.047	151.89 ± 0.687
S5	88.54 ± 0.21	24.24 ± 0.05	16.37 ± 0.32	3.94 ± 0.068	133.09 ± 0.648
S6	54.41 ± 0.13	15.81 ± 0.13	14.65 ± 0.59	4.38 ± 0.07	89.25 ± 0.92
S7	48.32 ± 0.39	10.55 ± 0.087	10.98 ± 0.51	3.92 ± 0.09	73.77 ± 1.077
S8	46.53 ± 0.88	14.74 ± 0.055	11.30 ± 0.38	3.20 ± 0.07	75.77 ± 1.385
Infusion (in hot water) extracts, concentration in mg/g					
S1	27.69 ± 0.05	13.72 ± 0.02	3.60 ± 0.08	3.13 ± 0.005	48.14 ± 0.155
S2	20.47 ± 0.032	11.29 ± 0.032	2.65 ± 0.096	2.59 ± 0.01	37.00 ± 0.17
S3	23.49 ± 0.035	9.30 ± 0.017	2.84 ± 0.081	2.56 ± 0.01	38.19 ± 0.143
S4	39.72 ± 0.05	12.21 ± 0.025	5.46 ± 0.045	4.63 ± 0.008	62.02 ± 0.128
S5	34.04 ± 0.015	11.81 ± 0.01	4.22 ± 0.086	3.19 ± 0.011	53.26 ± 0.122
S6	29.64 ± 0.035	10.92 ± 0.026	2.80 ± 0.057	2.59 ± 0.006	45.95 ± 0.124
S7	25.30 ± 0.04	8.42 ± 0.015	3.48 ± 0.07	2.79 ± 0.032	39.99 ± 0.157
S8	20.01 ± 0.01	6.44 ± 0.015	2.32 ± 0.086	2.02 ± 0.005	30.79 ± 0.116

Table 1 : Catechins and total catechins content in infusions and hydromethanol extracts of green tea samples.

Methylxantines and gallic acid content in hydromethanol green tea extracts : The methylxantines studied are Caffeine, Theophylline and Theobromine. The Caffeine content of

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

hydromethanol green tea extracts were found to vary from 12.71 to 20.98 mg/g, this result is in a concordance with those reported by Friedman et al. and Zhao et al.
Theobromine concentrations, varying from 1.92 mg/g to 5.57 mg/g, are higher than those of Theophylline ranging from 0.19 to 0.82 mg/g. In addition, Theophylline was detected in three samples only (S3-S5) and not detected in the remaining samples. This result is in agreement with that of Friedman et al.
We have also determined, the content of a phenolic acid usually detected in green tea samples, it is Gallic acid. The concentrations of Gallic acid varied from 0.6 to 3.8 mg/g (Table 2).
The concentrations of Caffeine, Theobromine and Theophylline in infusions ranged from 14.19 to 29.88 mg/g, 1.78 to 9.10 mg/g and 0.23 to 1.35 mg/g, respectively. This result confirms that methylxantines are more soluble in water at 85° than in methanol/water mixtures at room temperature, this results agree well with those reported by Zhong et al..
Gallic acid, the only phenolic acid studied here, was found in concentrations ranging from 0.94 to 2.70 mg/g (Table 2).

Sample	Caffeine	Theophylline	Theobromine	TM	Gallic acid
	Extraction by hydromethanol, concentration in mg/g				
S1	20.98 ± 0.055	nd	2.95 ± 0.14	23.93 ± 0.195	0.80 ± 0.047
S2	16.32 ± 0.035	nd	1.92 ± 0.18	18.24 ± 0.215	0.60 ± 0.065
S3	15.07 ± 0.03	0.82 ± 0.08	2.56 ± 0.25	18.45 ± 0.36	1.06 ± 0.040
S4	20.25 ± 0.027	0.30 ± 0.14	5.57 ± 0.15	26.12 ± 0.317	3.80 ± 0.045
S5	12.71 ± 0.036	0.19 ± 0.12	5.28 ± 0.17	18.18 ± 0.326	3.18 ± 0.037
S6	17.44 ± 0.043	nd	3.69 ± 0.21	21.13 ± 0.253	1.74 ± 0.022
S7	14.01 ± 0.045	nd	3.31 ± 0.23	17.32 ± 0.275	2.50 ± 0.045
S8	19.76 ± 0.03	nd	2.95 ± 0.15	22.71 ± 0.18	1.69 ± 0.037
	Infusion (in hot water) extracts, concentration in mg/g				
S1	29.88 ± 0.01	0.91 ± 0.01	2.93 ± 0.015	33.72 ± 0.035	1.33 ± 0.013
S2	19.68 ± 0.02	0.86 ± 0.012	2.30 ± 0.007	22.84 ± 0.039	1.26 ± 0.002
S3	18.24 ± 0.03	0.73 ± 0.01	2.19 ± 0.02	21.16 ± 0.06	0.94 ± 0.005
S4	26.53 ± 0.055	0.23 ± 0.005	7.54 ± 0.02	34.30 ± 0.08	2.70 ± 0.04
S5	14.19 ± 0.03	0.64 ± 0.01	2.60 ± 0.015	17.43 ± 0.055	1.66 ± 0.019
S6	28.13 ± 0.01	1.35 ± 0.026	9.10 ± 0.02	38.58 ± 0.056	2.31 ± 0.03
S7	20.51 ± 0.015	0.73 ± 0.011	1.78 ± 0.015	23.02 ± 0.041	1.55 ± 0.005
S8	25.18 ± 0.11	1.07 ± 0.03	6.81 ± 0.18	33.06 ± 0.32	1.70 ± 0.005

nd : Not detected, TM : Total methylxantines.

Table 2: Concentration of methylxantines and gallic acid in infusions and hydromethanol extracts of green tea samples.

Comparison of the concentrations of metabolites in both types of extracts: As shown in table 1, the levels of total catechins in MeOH /H_2O green tea extracts were higher than those in the infusions for the same green tea sample. Indeed the mean values for EGCG and ECG found in methanol/water extracts are almost two-fold greater than those found for infusions, whereas EC concentration mean value is three times higher in MeOH/Water mixtures than in infusions. EGC content mean value is closer for both types of extracts (Table 3).
Total catechins mean value for methanol extracts (95.22 mg/g) is roughly two-fold that of infusions (44.41 mg/g). This is due to the affinity of the studied metabolites with the methanol water mixtures and to the efficiency of the exhaustive extraction method used. This result is in agreement with the literature (Friedman, et al., 2006).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Nevertheless, concentrations of Caffeine, Theobromine and Theophylline in infusions are higher than those found for the aqueous methanol extracts, the mean values of Caffeine, Theobromine, and Theophylline concentrations are 17.06 mg/g, 3.52 mg/g and 0.43 mg/g for MeOH/ water extracts and 22.79 mg/g, 4.40 and 0.815 for infusions, respectively. Caffeine solubility is higher in water at increased temperatures than in methanol at room temperature this observation was also reported by Shalmashi & Golmohammad and Zhong et al.
Total methylxanthines mean value is 28.006 mg/g for infusions and 21.01 mg/g for MeOH/water mixtures.
For Gallic acid, in some extracts (S3, S4, S5 and S7) concentrations are higher in aqueous methanol extracts than in infusions. Daneshfar et al. reported that the solubility of Gallic acid in methanol is higher than in water at the same temperature, and the Gallic acid solubility in different solvents increases smoothly with temperature, it could then be concluded that the solubility is not the lonely factor that governs the extraction yield but other interactions could play an important role too.

Molecule	**Extraction method**	
	Hydromethanol	**Infusion in hot water**
EGCG	58.48 ± 0.56	27.54 ± 0.033
ECG	19.36 ± 0.15	10.51 ± 0.02
EC	14.50 ± 0.51	3.42 ± 0.075
EGC	2.87 ± 0.075	2.93 ± 0.01
Total catechins	95.22 ± 1.30	44.41 ± 0.139
Caffeine	17.06 ± 0.037	22.79 ± 0.035
Theophylline	0.43 ± 0.11	0.815 ± 0.014
Theobromine	3.52 ± 0.185	4.40 ± 0.036
Total methylxanthines	21.01 ± 0.11	28.006 ± 0.028
Gallic acid	1.92 ± 0.042	1.68 ± 0.014

Table 3: Concentrations means values in mg/g for studied molecules.

Conclusion:

This study aims at the analysis of green tea samples from Algerian market for their catechins (EGCG, ECG, EC, EGC), methylxantines (Caffeine, Theobromine, Theophylline) and Gallic acid contents. Green tea samples were subjected to two methods of extraction; a multistep extraction procedure using methanol/water mixtures, at room temperature and infusion in hot distilled water at 85°C, for 5 min.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Catechins, the main tea antioxidants are found in high concentrations in both green tea extracts in which EGCG is the predominant compound. Catechins level followed the sequence EGCG > ECG > EC > EGC.

Methylxantines were found in higher concentrations in infusions than in MeOH/ water extracts, because of their high solubility in hot water compared to methanol, at room temperature. Methylxantines level followed the sequence Caffeine > Theobromine > Theophylline.

The sample S4 is the most expensive among green tea samples studied, the highest total catechins value; 151.89 mg/g was recorded for an hydromethanol extract of this sample while its infusion's total catechins value was only 62.02 mg/g.

All the green tea samples studied are originated from China, nevertheless, differences in the level of catechins and methylxantines studied were found, this is due to several factors among which, the soil quality where the tea plant was grown, the season and type of harvest, the drying process, etc… (Lee, et al., 2010).

Additionally, infusion in hot water is suitable for extraction of green tea methylxantines, whereas methanol/water mixtures are favorable to extraction of polyphenols.

It's worth noting that the results of this study were compared to those published in the specialized literature and we should mention that in most cases, the concentrations of the five polyphenols and three methylxantines are in concordance with those reported, either for green tea aqueous methanol extracts or for infusions in hot water.

Finally, it could be concluded that the consumption of a cup of tea obtained by soaking 2 g of tea leaves in 100 ml hot water at 85°C for 5 minutes, provides substantial amounts of polyphenolic antioxidants (from 61.61 mg/100 ml to 124.06 mg/100 ml). Nevertheless, tea consumption should be moderated, since in addition to antioxidants, tea beverage contains in the studied samples, to a lesser extent, methylxantines (34.89 mg/100 ml – 77.18 mg/100 ml) such as caffeine and theobromine having several adverse health effects.

References:

Belguidoum K., Amira-Guebailia H., Boulmokh Y., Houache O. (2014), *HPLC coupled to UV–vis detection for quantitative determination of phenolic compounds and caffeine in different brands of coffee in the Algerian market*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers **45(4):**1314-20.

Chen Z.Y., Chan P.T. (1996), *Antioxidative activity of green tea catechins in canola oil*. Chemistry and physics of lipids **82(2):** 163-72.

Daneshfar A., Ghaziaskar H.S., Homayoun N. (2008), *Solubility of gallic acid in methanol, ethanol, water, and ethyl acetate*. Journal of Chemical & Engineering Data **53(3):** 776-8.

Frei B., Higdon J.V. (2003), *Antioxidant activity of tea polyphenols in vivo: evidence from animal studies*. The Journal of Nutrition **133(10):** 3275S-84S.

Friedman M., Levin C.E., Choi S.H., Kozukue E., Kozukue N. (2006), *HPLC analysis of catechins, theaflavins, and alkaloids in commercial teas and green tea dietary supplements: comparison of water and 80% ethanol/water extracts*. Journal of Food Science **71(6):** C328-37.

Fukai K., Ishigami T., Hara Y. (1991), *Antibacterial activity of tea polyphenols against phytopathogenic bacteria*. Agricultural and Biological Chemistry **55(7):** 1895-7.

Graham D.M. (1978), *Caffeine – its identity, dietary sources, intake and biological effects*. Nutrition Reviews **36(4):** 97-102.

Hanasaki Y., Ogawa S., Fukui S. (1994), *The correlation between active oxygens scavenging and antioxidative effects of flavonoids*. Free Radical Biology & Medicine **16(6):** 845-50.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Lee J.E., Lee B.J., Chung J.O., Hwang J.A., Lee S.J., Lee C.H., et al. (2010), *Geographical and climatic dependencies of green tea (camellia sinensis) metabolites: a ^{1}H NMR-based metabolomics study*. Journal of Agricultural and Food Chemistry **58(19):** 10582-9.

Masoum S., Heshmat S. (2015), *Photoluminescence quantitative analysis of gallic acid and caffeine in green tea using multi-way chemometric approaches*. Iranian Journal of Mathematical Chemistry **6(2):**109-19.

Mukhtar H., Wang Z.Y., Katiyar S.K., Agarwal R. (1992), *Tea components: Antimutagenic and anticarcinogenic effects*. Preventive Medicine **21(3):** 351-60.

Nabavi S.F., Nabavi S.M., Habtemariam S., Moghaddam A.H., Sureda A., Jafari M., et al. (2013), *Hepatoprotective effect of gallic acid isolated from peltiphyllum peltatum against sodium fluoride-induced oxidative stress*. Industrial Crops and Products **44(3):** 50-5.

Nehling A., Daval J.L., Debry G. (1992), *Caffeine and the central nervous system : mechanisms of action, biochemical, metabolic and psychostimulant effects*. Brain Research Reviews **17(2):** 139-70.

Shalmashi A., Golmohammad F. (2010), *Solubility of caffeine in water, ethyl acetate, ethanol, carbon tetrachloride, methanol, chloroform, dichloromethane, and acetone between 298 and 323 K*. Latin American Applied Research **40:** 283-285.

Theppakorn T., Luthfivyyah A., Ploysri K. (2014), *Simultaneous determination of caffeine and 8 catechins in oolong teas produced in Thailand*. International Food Research Journal **21(5):** 2055-2061.

Yen G.C., Duh P.D., Tsai H.L. (2002), *Antioxidant and pro-oxidant properties of ascorbic acid and gallic acid*. Food Chemistry **79(3):** 307-313.

Zhao Y., Chen P., Lin L., Harnly J.M., Yu L., Li Z. (2011), *Tentative identification, quantification, and principal component analysis of green pu-erh, green, and white teas using UPLC/DAD/MS*. Food Chemistry **126(3):** 1269- 1277.

Zhong J., Tang N., Asadzadeh B., Yang W. (2017), *Measurement and correlation of solubility of theobromine, theophylline, and ca□eine in water and organic solvents at various temperatures*. Journal of Chemical & Engineering Data **62(9):** 2570 – 2577.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

EVALUATION DE L'EFFICACITÉ DE L'OXYDATION AVANCÉE PAR PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE POUR LE TRAITEMENT D'UNE SOLUTION AQUEUSE DE POLLUANTS ÉMERGENTS.

Meriem AKKAR*
PhD, Laboratoire des Phénomènes de Transfert, Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés, makkar@usthb.dz

Nadia A. LAOUFI
Professeur, Laboratoire des Phénomènes de Transfert, Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés, nlaoufi@usthb.dz

Abdelkader MOUHEB
Professeur-Directeur de recherche, Laboratoire des Phénomènes de Transfert, Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés, amouheb@usthb.dz

Abstract:
Le rejet des eaux usées chargées en substances polluantes, dans le milieu récepteur sans aucun traitement préalable est un motif de préoccupation croissant compte tenu des effets indésirables qu'elles peuvent engendrer sur l'environnement et sur la santé. Dans l'échec des méthodes conventionnelles, une possible solution pour dégrader les composés organiques toxiques biorécalcitrants serait l'utilisation de procédés de traitements additionnels tels que les procédés d'oxydation avancés, la photocalyse hétérogène par TiO_2 s'inscrit comme l'une des méthodes alternatives les plus performantes permet de traiter d'une manière appréciable les eaux contaminées par toutes sortes de matières organique. L'objectif de cette étude est d'évaluer l'efficacité de l'un des procédés d'oxydation avancée, la photocatalyse hétérogène, pour le traitement d'un antibiotique de type pénicilline (l'Amoxicilline) très utilisé dans la médecine humaine et vétérinaire. Les expérimentations ont été réalisées dans un réacteur à lit fixe, le dioxyde de titane Degussa P25 a été fixé et en présence d'irradiations ultraviolettes UVA. Le processus photocatalytique d'une solution aqueuse de l'Amoxicilline en présence de TiO_2 a montré que son élimination est très efficace et cette efficacité dépend de la température, la puissance d'irradiations, ainsi que le type d'irradiations. Le dioxyde de titane P25 a donné une bonne élimination du polluant en présence d'irradiation solaire qui présente plus de 98%.

Key words: photocatalyse, lit fixe, antibiotique, Amoxicilline, TiO_2/UV.

Introduction:

Plusieurs processus chimiques et physiques comme la précipitation chimique, la séparation des polluants, la coagulation, l'électrocoagulation, l'élimination par adsorption sur charbon actif, ont été utilisés pour dépolluer les eaux déversées par les usines [1-3]. Ces techniques, au lieu d'éliminer les polluants, les déplacent d'une phase à une autre, créant du coup un autre problème de pollution [3]. Depuis quelques années, des méthodes alternatives non sélectives basées sur la production de radicaux hydroxyles ont été élaborées [4]. Ces méthodes utilisent les propriétés photocatalytiques de certains semi-conducteurs (TiO_2,

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

ZnO,…) : les radicaux hydroxyles sont générés par un semi-conducteur qui absorbe les photons émis soit par une lampe UV, soit par le soleil, lorsqu'il est au contact de l'eau [5,6].

L'oxydation photocatalytique est une technique qui présente certains avantages pour le traitement de l'eau du fait qu'elle utilise du dioxyde de titane (TiO_2), un catalyseur bon marché, stable et non toxique [7,8]. En outre, comme il a été démontré que le rayonnement solaire peut être utilisé lors de la photocatalyse pour la génération des radicaux $HO^{\bullet}$, le traitement de l'eau selon cette technique peut devenir économiquement compétitif [9].

Les produits pharmaceutiques sont consommés en très grande quantité et sont continuellement excrétés (métabolisés ou non) dans le réseau d'assainissement. Les effluents des usines de production de médicaments constituent l'un des principaux problèmes environnementaux par leurs rejets, au même titre que les effluents classiques urbains, vers les réseaux d'assainissement sans aucun traitement préalable. Le traitement des effluents issus des centres hospitaliers montre que certaines substances quittent le plus souvent les stations d'épuration (STEP) partiellement ou non dégradées vers les eaux de surface [10]. Ce sont en partie des dérivés halogénés ou des résidus de médicaments difficilement dégradables, qui sont ainsi déversées directement dans le milieu naturel en plus de ceux relargués par les STEP fonctionnelles. L'Amoxicilline (AMX) représente une classe importante de médicaments utilisés largement dans le monde en raison de sa résistance bactérienne élevée et de son large spectre contre une grande variété de micro-organismes. Ce médicament est un antibiotique semi-synthétique de type pénicilline, il se distingue des pénicillines «conventionnelles» par la présence d'un groupe amine supplémentaire sur sa chaîne latérale. Ces substances après leurs prises, sont rejetées dans les urines et les excréments qui, par le biais des effluents domestiques rejoignent au même titre que les effluents d'hôpitaux et d'usine de fabrication les égouts d'eaux usées [11].

L'objectif de cette étude est de tester l'efficacité de la photocalyse hétérogène sur la dégradation d'un antibiotique (Amoxicilline) en solution aqueuse, dans un réacteur à lit fixe sous irradiations ultraviolettes (UVA) et en présence d'un semi-conducteur immobilisé : le dioxyde de titane (TiO_2). Plusieurs paramètres ont été étudiés, tels que la température, la puissance d'irradiation UV et de l'effet du flux lumineux solaire.

Materials and methods:

Les expériences de photodégradation ont été réalisées dans un photoréacteur à recirculation (Fig. 1), constitué d'une cuve en verre de forme parallélépipédique, au fond de laquelle est placée la plaque catalytique. La solution de polluant circule en circuit fermé à partir du réservoir vers le réacteur au moyen d'une pompe péristaltique. L'évolution de la concentration du polluant en fonction du temps est déterminée par analyse HPLC (la série YL9100) équipé d'un détecteur UV/Vis (série YL 9120).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

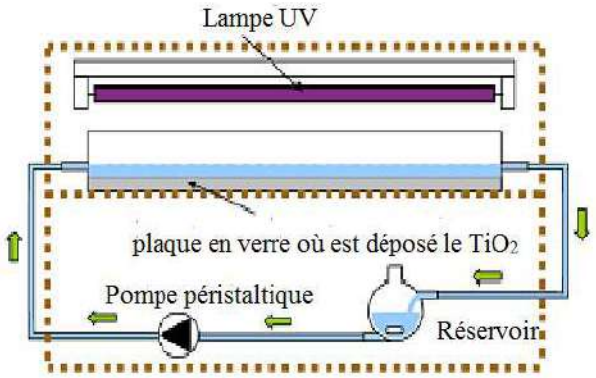


Fig1. Dispositif expérimental.

Results and discussions:

3.1. Effet de la température

L'effet de la température de la solution sur l'efficacité de la dégradation de l'Amoxicilline a été étudié, les cinétiques de dégradation ont été suivies à différentes températures:11°C, 25°C et 40°C. L'évolution temporelle de la concentration réduite en Amoxicilline pour ces températures est présentée sur la figure (Fig. 2).

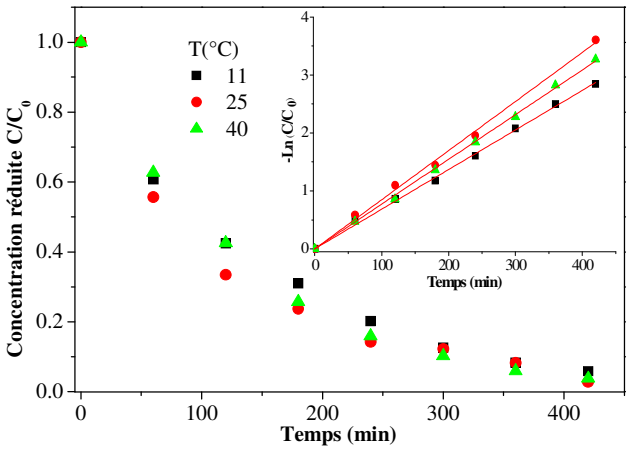


Fig2. influence de la température sur la dégradation de l'Amoxicilline.
C_0(AMX) = 2,5 mg/L, Q = 0,26 L/min, d = 7 cm, pH libre

Nous remarquons d'après les courbes de la figure (Fig. 2) que, quelle que soit la température, nous observons une dégradation du polluant. En outre la vitesse initiale de disparition de l'Amoxicilline augmente légèrement avec l'augmentation de la température [12], ce qui laisse penser que l'Amoxicilline est un composé thermiquement stable. Les courbes montrent aussi que la température n'a pas un effet important sur la dégradation du polluant, donc les réactions photocatalytiques ne requièrent pas de températures élevées, car il s'agit d'un processus d'activation photonique et cette énergie est très faible pour une gamme de température variant entre 11 et 40 °C [12].

3.2. Effet de la puissance d'irradiation UV

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Notre travail, dans cette partie, consiste en l'étude de l'effet de la puissance des rayons UVA (λ = 365 nm) sur la cinétique de dégradation photocatalytique de l'Amoxicilline.

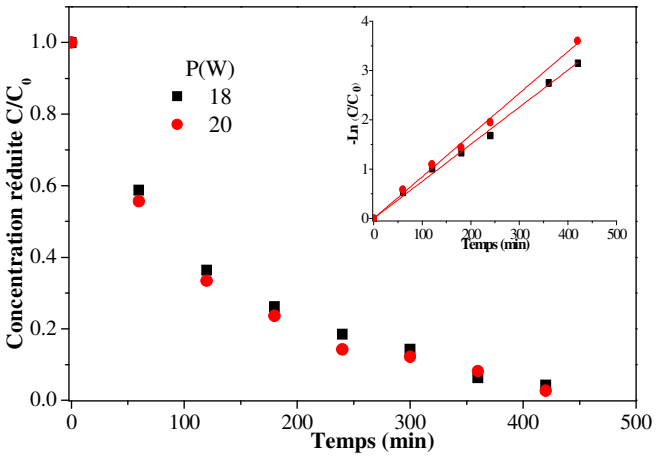


Fig3. Evolution temporelle de la concentration réduite en Amoxicilline sous l'effet de deux flux lumineux. C_0(AMX) = 2,5 mg/L, Q = 0,26 L/min, d = 7 cm, pH libre

Les courbes de la figure (Fig. 3), représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite en Amoxicilline, pour les deux puissances d'émission des rayonnements UVA. Nous constatons, que pour les deux flux lumineux, les courbes cinétiques de dégradation de l'Amoxicilline ont la même allure, une accélération de la réaction photocatalytique est observée avec l'augmentation de la puissance de la source lumineuse, ceci peut être expliqué par l'augmentation du flux photonique atteignant la surface des particules de catalyseur provoquant ainsi la formation d'un plus grand nombre de radicaux $HO^{\bullet}$; indispensables à la réaction de propagation lors de la dégradation du polluant.

4.3. Effet du flux lumineux solaire

Afin d'étudier l'influence du flux lumineux sur le rendement d'élimination du polluant, nous avons effectué des expériences de dégradation de l'Amoxicilline durant une journée ensoleillée, en gardant les mêmes conditions opératoires, à savoir: le débit de recirculation Q, la concentration initiale C_0 en Amoxicilline et le pH de la solution.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

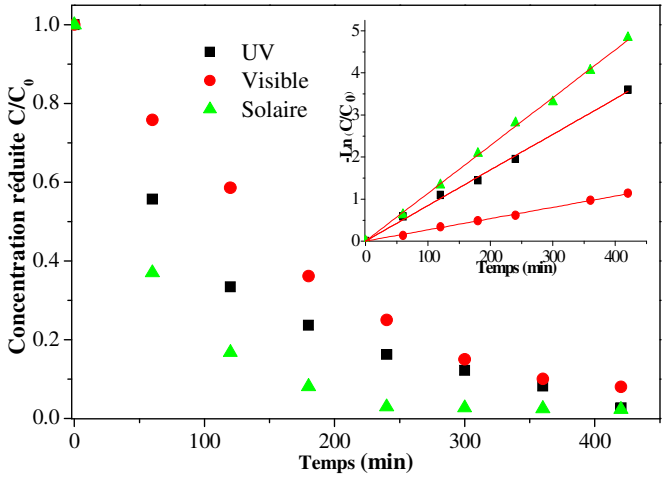


Fig4. Evolution temporelle de la concentration réduite en Amoxicilline pour différents flux d'irradiations. C_0(AMX) = 2,5 mg/L, Q = 0,26 L/min, d = 7 cm, pH libre

D'après les courbes représentant l'évolution temporelle de la concentration réduite en Amoxicilline, illustrées sur la figure (Fig. 4) et la comparaison des valeurs relatives au rendement d'élimination, il ressort clairement qu'une meilleure dégradation de l'Amoxicilline est constatée sous rayonnements solaires, cette augmentation de rendement d'élimination est due à la puissance considérable produite par les rayons solaires.[13]

Conclusion:

Le travail constitue une contribution à l'élimination par photocatalyse d'un antibiotique très utilisé dans la médecine humaine et vétérinaire, il s'agit de la l'Amoxicilline. Les résultats obtenus montrent que la dégradation photocatalytique de l'Amoxicilline dans un réacteur à lit fixe proposé dans cette étude est régie par plusieurs paramètres :

- la température n'a pas un effet important sur la photodégradation des molécules organiques présentes dans les effluents aqueux. En effet, le processus d'adsorption est influencé, lorsqu'elle est très élevée elle entraine la diminution de la concentration en oxygène dissous, et sachant que l'adsorption est un phénomène exothermique, l'augmentation de la température défavorise le phénomène d'adsorption et par la même l'oxydation des polluants et donc ralentit leur destruction;

- une accélération de la réaction photocatalytique est observée avec l'augmentation de la puissance de la source lumineuse, ceci peut être expliqué par l'augmentation du flux photonique atteignant la surface des particules de catalyseur provoquant ainsi la formation d'un plus grand nombre de radicaux $HO^{\bullet}$; indispensables à la réaction de dégradation d'un polluant.

Il est à noter que les taux de dégradations sont beaucoup importants en utilisant le soleil comme source lumineuse. Ce qui confère à ce procédé le qualificatif de procédé propre à énergie renouvelable. En effet, le soleil est une source d'énergie propre, abondante, inépuisable et gratuite. Ses potentialités sont considérables et fort diversifiées.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

References:

[1] **Rey C., Combes C., Drouet C., Grossin D**. (2011), Bioactive Ceramics: Physical, Chemistry, *Comprehensive Biomaterials* 1(2)187-221.

[2] **Lamonier C., Lamonier J.F., Aellach B., Ezzamarty A., Leglise J**, Calcium hydroxyapatites (Hap) solids were prepared with various Ca/P atomic ratios*, Catalysis Today* 164(2011): 124-130.

[3] **Sire´s I.,Brillas E**, Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: a review, Environ. Int 40(2): 212 - 229.

[4] **Chong M.N., Jin B., Chow Ch. W.K., Saint Ch**, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review, Water Research 44 (10): 2997 - 3027.

[5] **Nakata K., Fujishima A**, TiO_2 photocatalysis: design and applications, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews 13 (3): 169 - 189.

[6] **Likodimos V., Dionysiou D D**, CLEAN WATER : water detoxification using innovative photocatalysts, Reveiws in Environmental Science Biotechnology 9 (2): 87 - 94.

[7] **Kim C H., Kim B H., Yang K S**, TiO_2 nanoparticles loaded on graphene/carbon composite nanofibers by electrospinning for increased photocatalysis, Carbon 50(7): 2472 - 2481.

[8] **Zhao W., Bai Z., Ren A, Guo B., Wu C**, Sunlight photocatalytic activity of CdS modified TiO_2 loaded on activated carbon fibers, Appl. Surf. Sci 256(11): 3493 - 3498.

[9] **Bonsen E-M., Schroeter S., Jacobs H., Broekaert J A C**, Photocatalytic degradation of ammonia with TiO_2 as photocatalyst in the laboratory and under the use of solar radiation, Chemosphere 35 (7): 1431 - 1445.

[10] **Homem V., Alves A., Santos L,** Amoxicillin degradation at ppb levels by Fenton's oxidation using design of experiments, Science of The Total Environ 408 (24): 6272 - 6280.

[11] **Michael I., Rizzo L., McArdell C S., Manaia C M., Merlin C., Schwartz T., Dagot C., Fatta-Kassinos D**, Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: review, Water Research 47 (3): 957 - 995.

[12] **Djouder R**. (2006), étude de la photodégradation de polluants organique dans un réacteur catalytique, mémoire de magister, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Algér.

[13] **Nezar S., Laoufi N A**, Electron acceptors effect on photocatalytic degradation of metformin under sunlight irradiation, Solar Energy 164(2): 267 - 275.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE LA COUCHE FENETRE SUR LES PERFORMANCES DES CELLULES SOLAIRES EN COUCHES MINCES A BASE DE CU(IN,GA)SE_2

Mousaab BELARBI
Enseignant, MCB, Département de la Formation Préparatoire en Sciences et Technologies, Laboratoire de Micro et de Nanophysique — LaMiN- École Nationale Polytechnique d'Oran-Maurice Audin, BP 1523, Oran 31000, Algérie, e-mail : moussaab.belarbi@enp-oran.dz

Oussama ZEGGAI
Enseignant, MCA, Département de Tronc Commun, Faculté des Sciences Exactes et Informatique, Université Hassiba Benbouali, BP 151, 02000 Chlef, Algérie- Unité de Recherche Matériaux et Énergies Renouvelables, e-mail : o.zeggai@univ-chlef.dz

Souad LOUHIBI-FASLA
Enseignante, Professeur, Laboratoire de Micro et de Nanophysique — LaMiN -École Nationale Polytechnique d'Oran-Maurice Audin, BP 1523, Oran 31000, Algérie, e-mail : fasbenplast@yahoo.fr

Résumé :
Les cellules solaires font actuellement l'objet de multiples recherches afin d'atteindre le meilleur rapport entre rendement énergétique et prix. En effet, les cellules solaires en couches minces à base de $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS) présentent une alternative très intéressante pour réduire les coûts de matière tout en permettant d'atteindre de hauts rendements.
Dans ce travail, nous étudions l'influence de la couche fenêtre sur les performances des cellules solaires à base de CIGS en utilisant le logiciel de calcul SCAPS-1D. Une étude comparative sera présentée entre les cellules solaires CIGS avec les structures suivantes : ZnSe/CdS/CIGS et ZnO/CdS/CIGS.
Nos résultats ont montré que la meilleure structure doit avoir une couche fenêtre en ZnSe avec une épaisseur de 0.02 µm, une couche tampon CdS d'épaisseur 0.04 µm et une couche absorbante CIGS avec une épaisseur de 1.3 µm. Les cellules avec ces caractéristiques donnent une efficacité de conversion de 25.22%. Cette valeur d'efficacité est meilleure que celle des cellules solaires CIGS basées sur une couche fenêtre en ZnO (25,05%). La couche fenêtre en ZnSe représente une alternative compétitive aux dispositifs avec une couche fenêtre en ZnO. D'autre part, les effets de l'épaisseur des couches, du dopage, température et de la résistance shunt sur les paramètres des cellules solaires à base de CIGS ont été simulés. Tous ces résultats donnent des indications utiles pour un processus de fabrication réalisable.

Mots clés : SCAPS-1D ; CIGS ; Couche fenêtre ; Épaisseur ; Caractéristique *J-V*.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Introduction :

Au cours de ces dernières années, le silicium a été le principal matériau utilisé pour la fabrication des cellules solaires, mais en raison de son coût élevé les chercheurs ont basculé vers d'autres matériaux, parmi eux les semi-conducteurs de structure chalcopyrite : CIGS (Arbia Hizia, 2019).

Le développement de cellules solaires à base de CIGS a eu des progrès très significatifs. Les cellules solaires à base de CIGS sont prometteuses. En effet, l'alliage entre le cuivre, le gallium, l'indium et le sélénium forme un très bon absorbant ce qui se traduit par des rendements élevés (Dellali Chaimaa, 2017).

Le but de ce travail est d'étudier l'influence de la couche fenêtre (Md. Abu Sayeed et al, 2019) sur les performances des cellules solaires (Hossein Movla,2013) à base de CIGS en utilisant le logiciel de calcul SCAPS-1D (Solar Cell Capacitance Simulator- One Dimension), ce dernier a été développé par le département d'électronique et de systèmes d'informations de l'Université de Gand-Belgique pour simuler de façon réaliste les caractéristiques électriques des cellules solaires en films minces (https://scaps.elis.ugent.be/).

Une étude comparative sera présentée entre les structures suivantes : ZnSe/CdS/CIGS et ZnO/CdS/CIGS, afin de déterminer la structure qui possède le rendement de conversion le plus élevé. D'autre part, les effets des différents paramètres structuraux à savoir l'épaisseur des couches et leurs dopages sur : la densité de courant du court-circuit (J_{cc}), la tension de circuit ouvert (V_{co}), le facteur de forme (FF) et le rendement de conversion photovoltaïque (η) ont été simulés. L'influence de la température et de la résistance shunt sur les performances de ces cellules solaires seront également étudiées.

SCAPS-1D :

Le SCAPS-1D acronyme de « Solar Cell Capacitance Simulator-One Dimension » est un logiciel de simulation des cellules solaires unidimensionnelles développé à l'Université de Gent par Marc Burgelman (Marc Burgelman, 2007). Son rôle est de simuler les caractéristiques électriques des dispositifs photoniques tels que les cellules solaires à couches minces.

Avec le SCAPS-1D, il est possible de simuler des structures constituées d'un nombre définis de couches (jusqu'à 7 couches intermédiaires ainsi que les contacts avant et arrière), (Naïma Touafek, 2015). Son utilisation est très pratique, la simulation est faite en fonction des fichiers de données matériaux disponibles, en changeant les paramètres variables (épaisseur, dopage, ….etc.) ; la fenêtre du logiciel pour écrire les paramètres est représentée dans la Fig. 1. Les résultats de la simulation sont très proches des résultats expérimentaux, c'est donc un gain de temps et d'argent. On obtient comme résultat les courbes *J-V*, mais aussi le diagramme de bande, la densité de porteurs, la densité de courant,…etc. Un exemple de résultat de calcul est illustré dans la Fig. 2.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

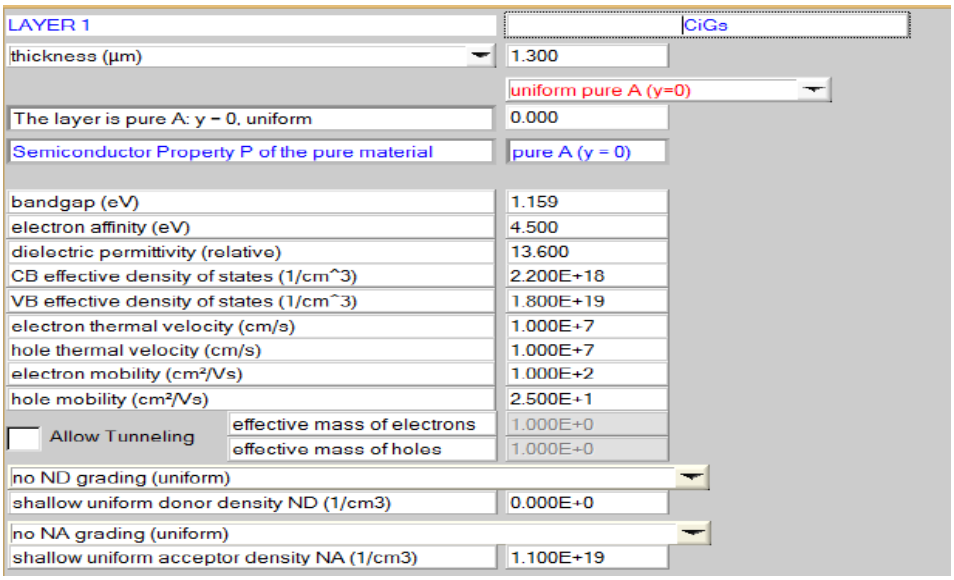


Fig 1. Fenêtre du logiciel SCAPS-1D pour écrire les paramètres d'une cellule.

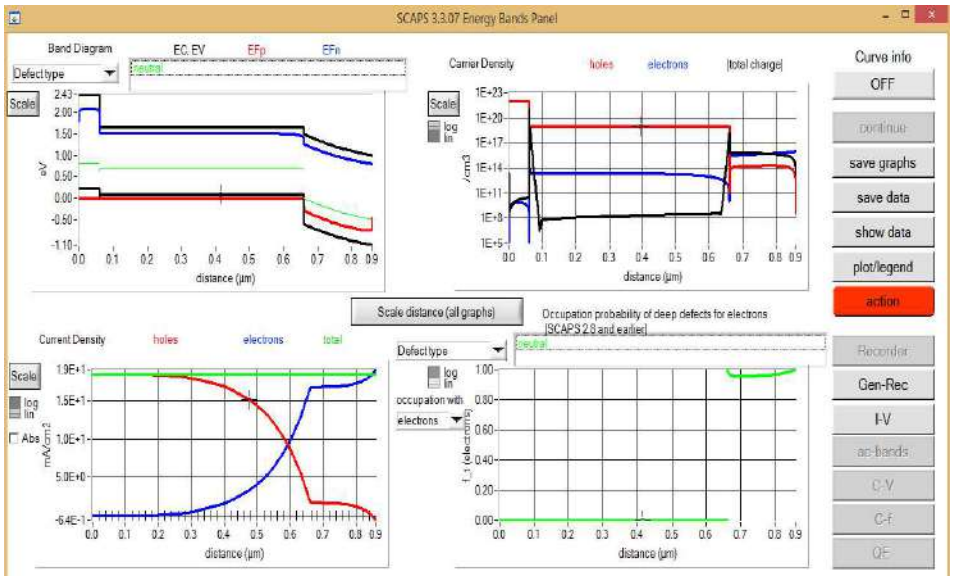


Fig 2. Exemple de simulation d'une cellule dans SCAPS-1D.

Présentation des deux structures :

Les deux structures qui feront l'objet de notre étude sont composées d'un empilement de couches minces à base de :

- La première structure : ZnSe/CdS/CIGS

→ Couche fenêtre en ZnSe, couche tampon en CdS et une couche d'absorption en CIGS (Fig.3).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

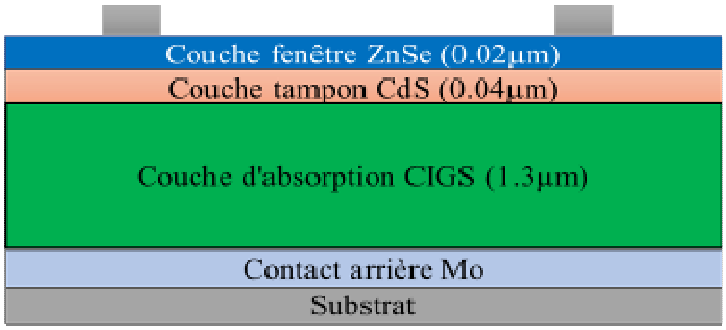


Fig 3. Première structure : ZnSe/CdS/CIGS.

- La deuxième structure : ZnO/CdS/CIGS

→ Couche fenêtre en ZnO, couche tampon en CdS et une couche d'absorption en CIGS (Fig.4).

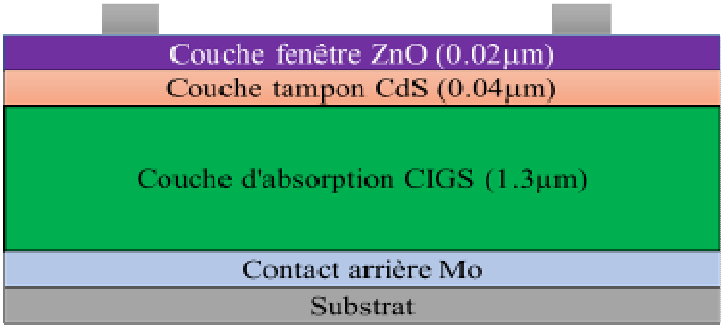


Fig 4. Deuxième structure : ZnO/CdS/CIGS.

Le détail des paramètres utilisés dans la simulation est donné dans le Tableau 1 [(B. Zaidi et al ,2019), (H. Heriche et al ,2016), (Nima Khoshsirat et al ,2013)].

	Couches			
Paramètres	*ZnSe*	*ZnO*	*CdS*	*CIGS*
Épaisseur (µm)	0.02	0.02	0.04	1.3
Bande Gap (eV)	2.7	3.3	2.45	1.159
Affinité (eV)	4.09	4.6	4.4	4.5
Diélectrique	9	9	10	13.6
N_c (cm^{-3})	1.7×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}	2.2×10^{18}
N_v (cm^{-3})	8×10^{16}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}	1.8×10^{19}
V_e (cm/s)	1.2×10^{7}	1×10^{7}	1×10^{7}	1×10^{7}
V_h (cm/s)	7×10^{6}	1×10^{7}	1×10^{7}	1×10^{7}
μ_e (cm^2/Vs)	50	100	100	100
μ_h (cm^2/Vs)	20	25	25	25
N_A (cm^{-3})	/	/	/	1.1×10^{19}
N_D (cm^{-3})	1×10^{18}	1×10^{18}	1.1×10^{18}	/

Tableau 1. Paramètres des quatre couches : ZnSe, ZnO, CdS, CIGS.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Résultats et discussion :

1. Caractéristique courant-tension

La simulation est faite dans les conditions d'éclairement solaire AM1.5G (coefficient de masse d'air) et pour une puissance incidente de 1000 W/m^2.

Les figures 5 et 6 représentent la caractéristique *J-V* des deux structures obtenues par SCAPS-1D et tracées sous Origin.

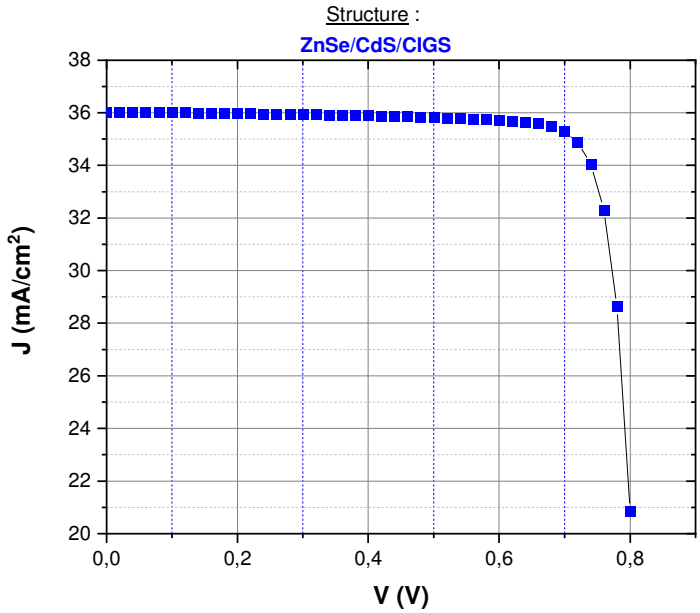


Fig 5. Caractéristique *J-V de* la première structure.

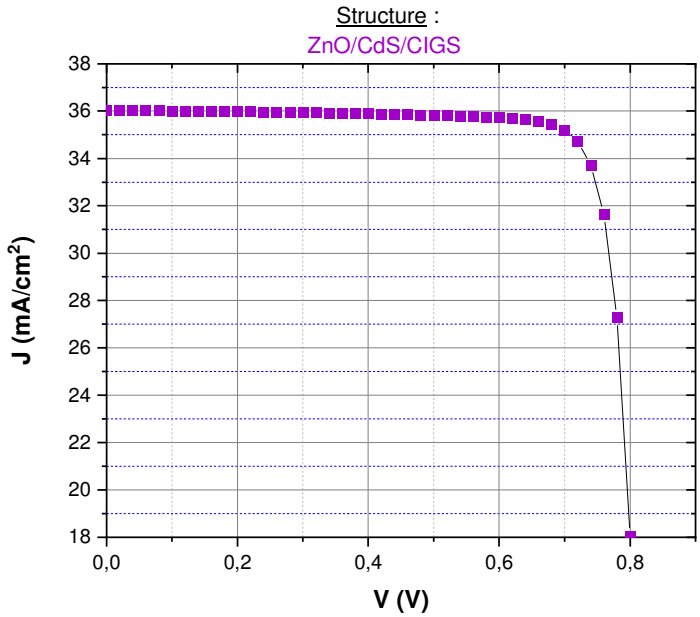


Fig 6. Caractéristique *J-V* de la deuxième structure.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

La caractéristique (*J-V*) (Fig.5-6) nous montre que la cellule solaire est une source de courant constante pour des faibles valeurs de la tension avec une densité de courant égale à la densité de courant de court-circuit J_{cc} (Belarbi Moussaab ,2016). Avec l'augmentation de la tension, le courant commence à diminuer exponentiellement jusqu'à la valeur zéro où la tension est égale à la tension en circuit-ouvert V_{co}.

- Paramètres de la première structure déduits de la courbe *J-V* (Fig. 5) :

→ V_{co} = 0.8536 V ; J_{cc} = 36.032174 mA/cm^2 ; FF = 81.99 % ; η = 25.22 %

- Paramètres de la deuxième structure déduits de la courbe *J-V* (Fig. 6) :

→ V_{co} = 0.8392 V ; J_{cc} = 36.030361 mA/cm^2 ; FF = 82.85 % ; η = 25.05 %

On constate que la première structure (couche fenêtre à base de ZnSe) possède un rendement élevé comparé à la deuxième structure (couche fenêtre à base de ZnO). On verra par la suite l'influence de la température, densité en accepteurs et la résistance shunt sur la première structure.

2. Influence de la température

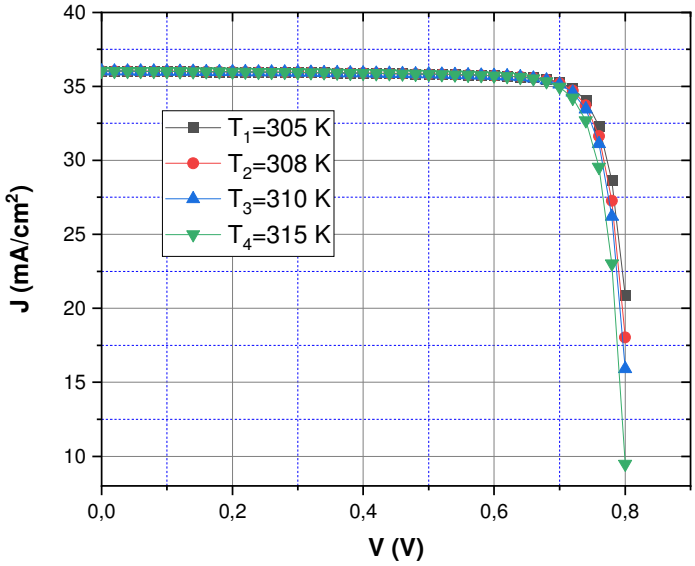


Fig 7. Influence de la température sur la première structure.

La température est un paramètre important dans le comportement des cellules solaires (M. Belarbi ,2014). Pour une température qui change de 305 K (31.85 °C) à 315 K (41.85 °C), on peut voir que la variation de la tension change beaucoup plus que la densité courant.

L'augmentation de la température implique une diminution du rendement des cellules solaires (Pour T = 305 K → η = 25.22 % ; T = 315 K → η = 24.64 %).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

3. Influence de la densité en accepteurs

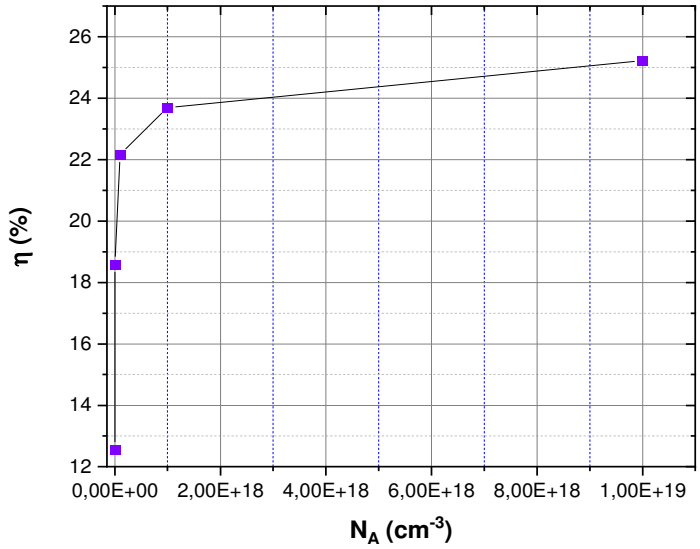


Fig 8. Effet de la densité en accepteurs sur le rendement.

Les caractéristiques des matériaux semi-conducteurs sont fortement influencées par les impuretés, ces derniers sont ajoutés pour augmenter la conductivité électrique (B.A. Mourad & R.Seddik, 2018). On constate d'après la Fig.8 qu'il y a une variation proportionnelle entre la densité en accepteurs et le rendement. Mais à partir d'un certain seuil ($> 10^{19}$ cm^{-3}), les défauts agissent comme facteurs de perte, ce qui défavorise le transport des porteurs, réduisant ainsi le rendement de conversion.

4. Influence de la résistance shunt

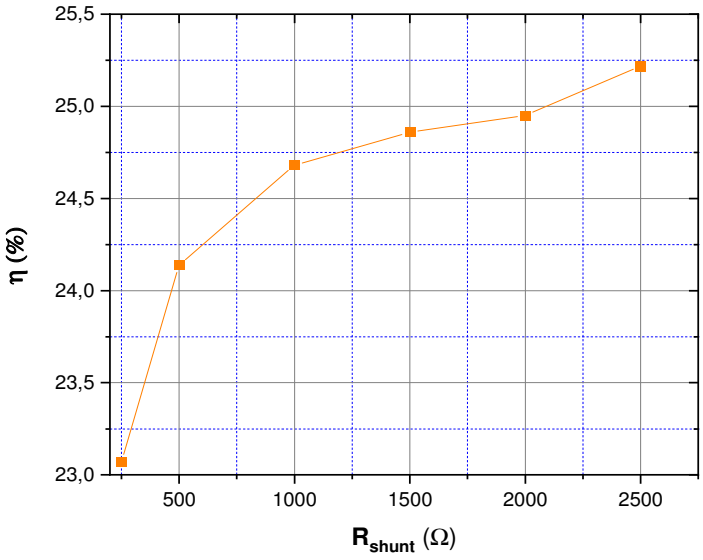


Fig 9. Effet de la résistance shunt sur le rendement.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

D'après la Fig.9, on remarque que l'effet de la résistance shunt (parallèle) se traduit par une légère diminution de la tension de circuit-ouvert et une augmentation de la pente de la courbe *J-V* de la cellule dans la zone correspondant à un fonctionnement comme une source de courant (M. Belarbi ,2014). Plus cette résistance est élevée plus le rendement de conversion est élevé.

Conclusion :

La simulation numérique des cellules solaires CIGS nous a permis d'identifier les paramètres les plus influents sur leurs performances photovoltaïques.

Nos résultats ont montré que la meilleure structure doit avoir une couche fenêtre en ZnSe avec une épaisseur de 0.02 µm, une couche tampon CdS d'épaisseur 0.04 µm et une couche absorbante CIGS avec une épaisseur de 1.3 µm. Les cellules avec ces caractéristiques donnent une efficacité de conversion de 25.22%. La couche fenêtre en ZnSe représente une alternative compétitive aux dispositifs avec une couche fenêtre en ZnO. D'autre part, nous avons observé aussi, que l'augmentation de la température influe négativement sur le rendement des cellules solaires, par contre une valeur élevée de la résistance shunt favorise un rendement de conversion élevé.

Cette étude confirme le potentiel des cellules solaires à base de CIGS et ouvre la voie aux perspectives de son développement du point de vue expérimental.

Remerciements :

Nous tenons à remercier le Dr. Marc Burgelman et son équipe (Université de Gent, Belgique) pour nous avoir fourni gratuitement le logiciel de simulation SCAPS-1D.

Références :

Arbia Hizia (2019), *The effect of permittivity on CIGS solar cells*, Mémoire de Fin d'Etudes de Master académique, Final Dissertation in Master, University Med Khider of Biskra.

Dellali Chaimaa (2017), *Optimisation du rendement de conversion photovoltaïque des cellules solaires à base de diséléniure de Cuivre, d'Indium et de Gallium "CIGS"*, Mémoire de Fin d'Etudes de Master académique, Faculté du génie électrique et d'informatique-département d'électronique, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

Md. Abu Sayeed et al. (2019), *Numerical Simulation of Thin Film Solar Cell Using SCAPS-1D: ZnSe as Window Layer*, 22nd International Conference of Computer and Information Technology (ICCIT).

Hossein Movla (2013), *Optimization of the CIGS based thin film solar cells: Numerical simulation and analysis*, Optik - International Journal for Light and Electron Optics.

Site Web : https://scaps.elis.ugent.be/ [Valide à la date du : 19/09/2021 à 20h40].

Marc Burgelman (2007), *Numerical modeling of intra-band tunneling for heterojunction solar cells in SCAPS Verschraegen*, - Thin Solid Films- Elsevier.

Naïma Touafek (2015), *Contribution à l'étude d'une cellule solaire en couches minces à base de* $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$, - Thèse de Doctorat en Sciences Electronique. Université Des Frères Mentouri – Constantine.

B. Zaidi et al. (2019), *Boosting Electrical Performance of CIGS Solar Cells: Buffer Layer Effect*, ACTA PHYSICA POLONICA A, Vol. 136-No. 6.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

H. Heriche et al. (2016), *High-efficiency CIGS solar cells with optimization of layers thickness and doping,* Optik - International Journal for Light and Electron Optics.

Nima Khoshsirat et al. (2013), *Numerical Simulation of CIGS Thin Film Solar Cells Using SCAPS-1D,* IEEE Conference on Sustainable Utilization and Development in Engineering and Technology, Selangor, Malaysia

Belarbi Moussaab (2016), *Contribution à la modélisation des paramètres électriques des cellules solaires sensibilisées par colorant,* Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences – Département de Physique, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen.

M. Belarbi et al. (2014), *Study of the equivalent circuit of a dye- sensitized solar cells,* Advanced Energy: An International Journal (AEIJ), Vol. 1, No. 2.

Ben Ali Mourad & Rahmouni Seddik (2018), *Simulation et Optimisation d'une Cellule Solaire à base de Cu(In,Ga)Se$_2$*, Master académique en Physique énergétique et énergie renouvelables, Université Ahmed Draïa Adrar.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

THE USE OF GENERATED HYDROGEN FOR THE SPECIFIC REDUCTION OF AROMATIC COMPOUNDS

Oumelkheir RAHIM

*Pollution & Waste Treatment Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of mathematics and Matter sciences, Kasdi Merbah University, 30.000 Ouargla, Algeria. *rahioumelkheir@gmail.com*

Mohammed Elhabib DRID

Pollution & Waste Treatment Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of mathematics and Matter sciences, Kasdi Merbah University, 30.000 Ouargla, Algeria.

Abdelaali ATMANI
Department of Chemistry, Faculty of Material Sciences, Ibn Ibn Khaldoun University, Zaaroura Road, 14000 Tiaret, Algeria

Chahrazad NEMER
Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Matter Sciences, Biogéochimie des Milieux Désertiques, University Kasdi Merbah, Ouargla 30000, Algeria.

ABSTRACT
The reduction of nitro, amide, and imine compounds by metal hydrides such as $LiAlH_4$ and NaH requires severe anhydrous conditions; thus to soften these conditions we propose in this work a new method for the reduction of NO_2, and CN functions by metal hydrides such as $NaBH_4$ in the presence of heterogeneous catalysts in a hydrous medium. The hydrogen generated (gaseous) from this reaction provokes the catalytic reduction of the compounds concerned under safe conditions, moreover the hydrous medium offers undeniable economic and environmental advantages. The organic function reduction mechanism by system I can be carried out in two modes, formation of hydrogen by contact of $NaBH_4$ with water following the reaction I (1* and 2*) and the proposed mechanism is shown in Figure (1).

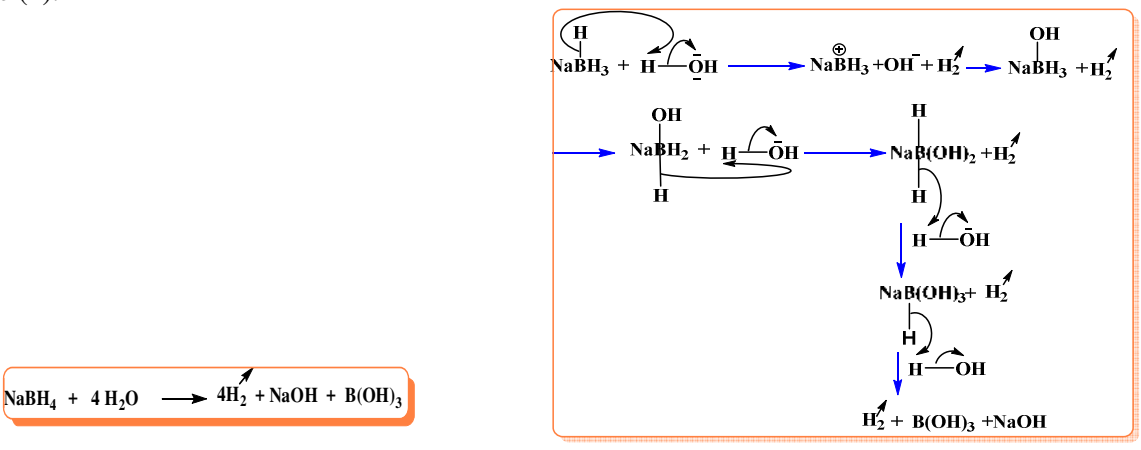


Figure (1): reduction mechanism by hydrogen produced by $NaBH_4$ and H_2O

Key words: reduction, hydrides, hydrogen, new method**,**

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

1. INTRODUCTION

In recent years, organic manufacturing has reached a high level of development, as there are many reports of the manufacture of chemicals - especially curative ones - that are currently widespread in a wide range of countries. The search for safe, simple and affordable ways to obtain them has become a competitive issue among researchers. These products include amines in general and β amino alcohols in particular. These are important compounds in organic chemistry as they are used in modern chemistry in several fields such as : the biological field such as the manufacture of pesticides and in the medical field such as the manufacture of analgesics and in the industrial field such as the manufacture of dyestuffs and the production of plastics [1, 2] and there are also several amino alcohol derivatives which have medicinal properties, and in the chemical field, they are used in the preparation of heterogeneous pentagonal and hexagonal rings which are used as catalysts for various asymmetrical organic manufacturing reactions [3]. Reduction reactions are industrially useful and have great advantages and are widely used in basic organic and petrochemical preparations. Among them, reduction to complex hydrides is mentioned and the most widespread and used is sodium borohydride ($NaBH_4$), which is known for its high selectivity, because in the presence of diiodine (I_2) it is possible to reduce esters, amides and amino acids [4] and also in the presence of tetrachlorozirconium ($ZrCl_4$) to render the function of nitro-aliphatics and aromatics [5], and it has been reported that reactions of amino acids with $NaBH_4$ in the presence of $NiCl_2$ or MoO_3 in water give amino alcohols with a high yield [6]. Other reactions have been used to return amino acids such as $LiAlH_4$ [7] and borane (BH_3) [8], and lithium aluminium hydride has also been used to return carboxylic function, halogenated derivatives and esters in the presence of (OEt_2) [9] and this type of metal hydride is very effective. It restores most of the organic functions, but it is not selective, there is also a reduction method, which is the addition of a hydrogen radical, which is called hydrogenation by hydrogenation [10].

Reduction reactions in chemistry are a good source for the synthesis of a large number of chemical compounds, and the search for safe, clean and high yield methods remains of interest to all researchers.

In our work, hydrogen was generated and used for the reduction of a wide range of organic functions, including: The function of nitro in aromatic compounds, carboxylic function in aromatic amino acids and amide function in aromatic compounds. We treated the reduction by sodium borohydride (NaBH′) in the presence of a heterogeneous catalyst represented by palladium on activated carbon 10(%) Pd/C in aqueous medium and with simple and safe combinations where we reduced the function of aromatic nitro to amines, the amide to an amine and the amino acids to their corresponding amino alcohols ; but they had a very low yield, perhaps forcing us to define other experimental conditions and we also attributed the nitrile function in the aromatic compounds to the amines

2. MÉTHODE EXPERIMENTALE

Heterogenic catalytic reduction of organic function (nitro, nitrile, amide and amimo acid) by system I ($NaBH_4/MeOH_{aq}$ and 10%Pd/C)

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Thereafter, these organic function of derivatives were reduced with $NaBH_4$, 10% Pd/C in a methanolic medium (heterogenic catalytic reduction of organic function). Their characterization data are similar to those reported in literature

Synthesis of organic function of derivatives by System I ($NaBH_4/MeOH_{aq}$ and Pd/C)
A suspension of 0,05 g of 10% palladium- on- charcoal in 10ml of water was placed in a conical flask and (0.12 g, 0.003mol) of solid sodium borohydride was added, a magnetic follower bar was introduced and a slow stream of nitrogen was passed through the stirred mixture. A solution of 0.5093 g of organic function dervatives in methanol was added dropwise from a separatory funnel during 15 min. The mixture was stirred for further 20 min then it was filtred. The filtrate was acidified with 2M hydrochloric acid to destroy excess of borohydride and then neutralised with dilute sodium hydroxide, the product was extracted by dichloromethane three times. The organic layer was evaporated and the product was recovered.

3. RESULTATS

In this study, we reduce organic functions by the heterogeneous catalytic regeneration method with $NaBH_4$ and 10% Pd/C as supply of generated hydrogen.
The functions we studied are the function of nitro and nitrile to obtain primary amines and to reduce the amide function to secondary amines. We have also reduced the amino acids to its conjugated amino alcohols, the best results were the reduction of the amides, where the yield of the reaction was relative to the product N-phenylformamide which reaches 71.1%, while the product N-phenylacetamide reaches R=52.63%.
Returning in the same way to the nitro function, where the best yield in this case for the product of N-nitroaniline was R=32.25%, but for the nitrile compounds, the yield of the reaction was relative to the return product (N-methyl ferrocenyl) Amino-4 methyl aminoaniline 17.58%, As for the amino acids, the reaction took place in all the compounds studied since the nature of all the products was a waxy substance, the best yield was for the acid reaction product (-2-(S-amino-3) phenylpropanoic acid (phenylalanine) R=9.23% With all the other amino acid products, the results were poor, probably due to the toxicity of the catalyst.

solvent	Yield %	product	solvent	Yield %	product
THF	16 %	N-(ferrocenylmethyl) 2.1- diamine benzene	THF	9.53%	Phenylalenol
THF	19.68	N-(ferrocenylmethyl) 3.1- diamine benzene	THF	32.25%	1,4-diamine benzene
THF	25 %	N-(ferrocenylmethyl) 4.1- diamine benzene	MeOH	71.1%	N-methyl aniline
THF	17.58	N-(ferrocenyl methyl amino) -4-methyl amino aniline	MeOH	52.63%	N-ethyl aniline

TABLE 1. The efficiency of catalytic reduction by hydrogen generated from NaBH4/aqueous medium and adsorbed by 10% Pd/C system.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

The reaction mechanism for the catalytic reduction (catalytic hydrogenation) of the nitro function by dihydrogen is shown in figure (2).

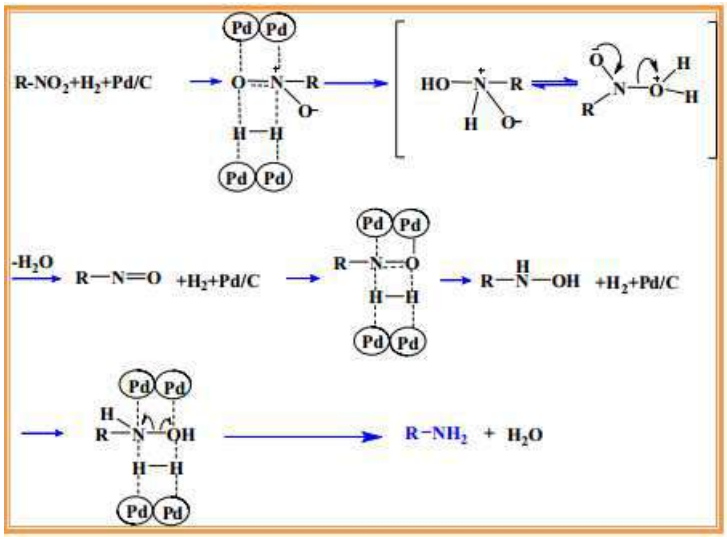


FIGURE 2: The reaction mechanism of catalytic hydrogenation of the nitro function to obtain an amine

The reaction mechanism for the catalytic reduction (catalytic hydrogenation) of the **amide function** by dihydrogen is shown in figure (3).

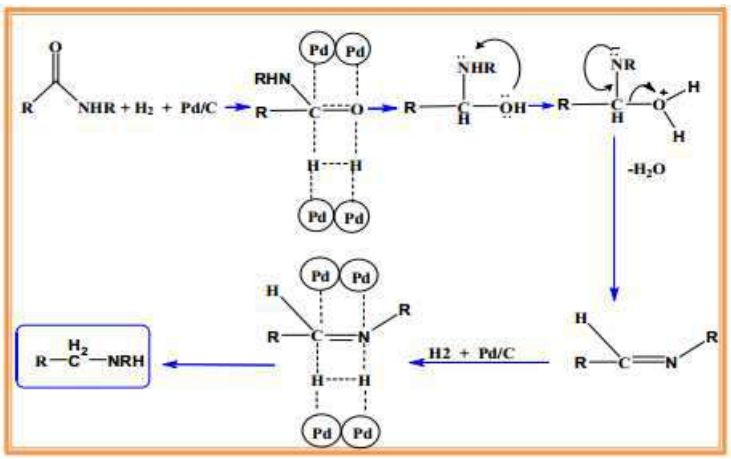


FIGURE 3: The reaction mechanism of catalytic hydrogenation of the amide function to obtain a secondary amine

The reaction mechanism for the catalytic reduction (catalytic hydrogenation) of the **nitrile function** by dihydrogen is shown in figure (4).

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

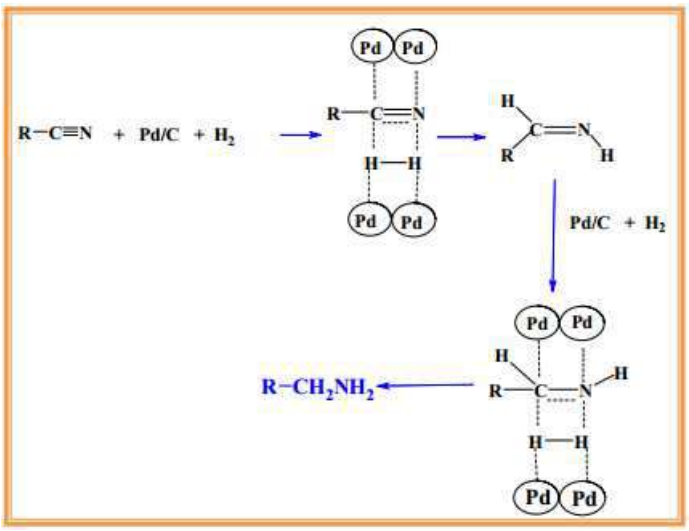


FIGURE 4: The reaction mechanism of catalytic hydrogenation of the nitrile function to obtain an amine

The reaction mechanism for the catalytic reduction (catalytic hydrogenation) of the **carboxylic acid function** by dihydrogen is shown in figure (5).

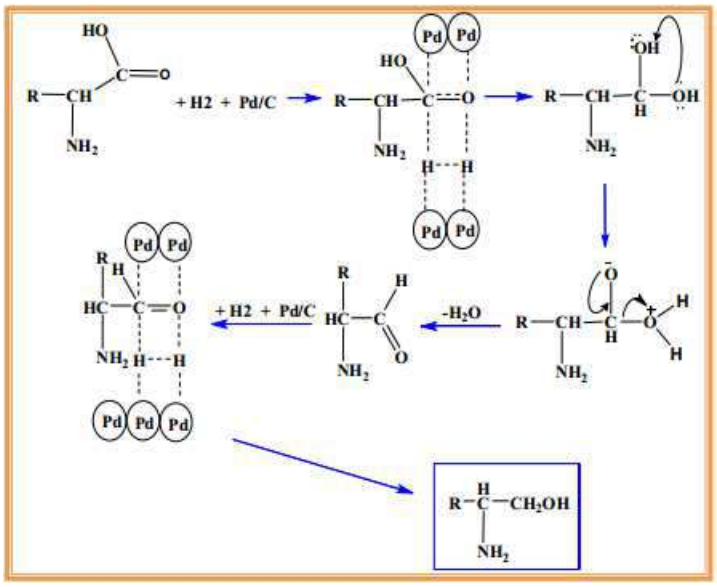


FIGURE 2: The reaction mechanism of catalytic hydrogenation of the **carboxylic acid function** to obtain an alcohol

Benefits of this reaction

* Save time (done in 15 minutes)
* Safe to work with (by intermittent addition of reagent material) as well as when the reaction is carried out in hydro-alcoholic or aqueous media
* The reaction is less violent in basic media
* Less expensive (use of small quantities of reagents)
* Easy to handle

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

* The reaction residues, which are basic solutions that contain large groups of hydroxide ions, can be easily converted into hydrogen gas by simple electrolysis.
* The catalyst can be easily recovered, recycled and used several times
* The more basic the medium, the higher the yield

4. CONCLUSIONS

The reduction of certain organic functions requires a search for safe and clean experimental methods with simple, less expensive equipment with better performance in order to facilitate and contribute to the creation of new compounds that are effective and have applications in many medical and industrial fields, which is why there is still great interest and research ahead of chemists.

Among the reduction methods, there is the so-called hydride reduction in very dry organic media that require hard conditions, in addition; there are many products, which make separation more difficult, as well as reduction by catalytic hydrogenation requires a reaction resistant to high pressure and high heat, this method is little used because it is very expensive and only reduces double bonds and aromatic compounds.

We have therefore suggested in this study to return certain organic functions (nitro function), amide function, nitrile function and carboxylic acid function) using neonatal hydrogen (**generated hydrogen**) from $NaBH_4$ through surface reactions in an aqueous medium under very simple conditions.

5. ACKNOWLEDGMENT

The authors would like to thank to Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research for their support and providing the necessary facilities to carry out this research.

6. DECLARATION OF INTEREST STATEMENT

The author(s) declare(s) that there is no conflict of interest.

7. REFERENCES

[1] Ager, D.J; Prakash, I.; Schaad, D.R .*Chem. REV*. 1996, 96, 835 -875.
[2] Wu, M. J.; Pridgen, L. N. *Synlett,* 1990, 636.
[3] Evans, D. A.; Takacs, J.M.; McGee, L. R.; Ennis, M.D.; Mathre, D.J.; Bartroli, *J. Pure Appl. Chem.* 1981, 53, 1109.
[4] Mckennon, M.J.; Meyers, A.I.J. *Org Chem.*1993, 58, 3568-3571
[5] K. Chary., Purushothama; Ram, S. Raja; Iyengar, D. S.; *Synlett* (2000) 5, 683- 685.
[6] Demir, A.S.; Akhmedov. M.I.; Sesenoglu, O. *Turk J. Chem.* 1999, 23, 123.
[7] A. I. Meyers, D. A. Evans, M. D. A. Dickman, T. R. Bailey, *J. Am. Chem. Soc*., 1985 107, 7974.
[8] Gage, J.R.; Evans, D.A. *Org. Synth.* 1989, 68, 77.
[9] D.W. Johnson, A. Poulos, *Tetrahedron Lett.* 1992, 33, 2045-2048.
[10] Ragnarsson, U., Sune, M.K., Bengt, E. S., Lars, EE. L.*Org. Synth.* 1993,6,203.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

The electronic and dielectric properties of ABX_3 halide perovskite

Rekia lARBI

1, (PhD), Laboratory LPQ3M , University de Mascara, Algeria ,
e-mail: rekia.larbi@univ-mascara.dz

Omar SAHNOUN

2,MCA , Laboratory LPQ3M , University de Mascara, Algeria,
e-mail: omar.sahnoun29@gmail.com

Abstract:

Since the initial results were published in 2009, the energy conversion efficiency of halide perovskite (ABX3) solar cells has grown from 4% to over 20% in a few years [1,2]. The use of halide perovskites in photovoltaics is quite promising. However, The manipulation of various beneficial characteristics in these types of compounds, particularly the optoelectronic properties, is the focus of a great amount of study effort [3,4]. First-principles calculations within density functional theory (DFT) were done on the halide perovskite complex CsPbBr3 in this study. To understand the genesis of these characteristics, their electronic structure, lattice dynamics, and dielectric properties were investigated in connection to the change in atom species at each of the three inequivalent crystallographic locations. The connection between these dielectric characteristics and the motion of ions is addressed. As a consequence, the current theoretical findings suggest that CsPbBr3 compound is a good absorber for photovoltaic applications and we fined that CsPbBr3 have a good ZT=0.73 in a wide temperature range .

Key words: density functional theory, dielectric properties, electronic properties,halide perovskite,

Introduction:

The halide perovskite family exhibit a wide variety of remarkable microwave dielectric characteristics, making them suitable compounds for telecommunications, optoelectronics, and photo catalytic applications. Overall,Superconductivity (Strbik et al. 2017)[5], magnetoresistance (Wagner et al. 2017)[6], ferroelectricity (Ye et al. 2018)[7], promising optical properties (Deng et al. 2019)[8], and a simple production procedure (Swartwout, Hoerantner, and Bulovi 2019) [9]are just a few of the intriguing properties of perovskite materials.

In the recent years,In third-generation solar cells with great efficiency, Cs3PbI3 perovskite has emerged as a good light harvester. for example,Protesescu et al. [10] established the strong

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

luminescence of CsPbX 3 compounds in their study, demonstrating that bandgap energies and emission spectra are easily adjustable across the whole visible spectral region, 410-700 nm. Another study [11] found that both CsPbBr 3 and CsPbI 3 are photoluminescent active, with composition-dependent temperature and self-trapping behavior, and that they may be used to study basic characteristics and build nanoscale optoelectronic devices.Moreover,CsSnI 3 is characterized by visible and IR light emission at room temperature, as well as strong electrical conductivity and high hole mobility, as described in ref. [12]. In this work,The wien2k code was used to investigate the optoelectronic characteristics of CsPbBr3 perovskite in its cubic phase.First we obtained the ground state electronic properties of the structure by performing standard DFT calculation within the GGA approximation .Then ,we describe the optical spectra of this compund by using the Kramers-Kroning relation for estimate of the main optical constants [13]. However, the thermoelectric properties were also calculated with BoltzTrap programme.

Materials and methods:

The Kohn-Sham equations have been solved self-consistently for the density functional calculation of the structural, electronic, and thermoelectric properties of CsPbBr3, with the contribution of exchange and correlation potentials calculated using the generalized gradient approximation (GGA) proposed by Wu and Cohen. The crystal structure of CsPbBr3 for which these properties have been calculated is cubic and belongs to space group Pm-3m (No:221) .where ,The Pb atom is at the origin (0,0,0), Cs is in the middle (0.5,0.5,0.5), and the three Br atoms are at (0.5,0.5,0), (0.5,0,0.5), and (0.5,0,0.5) in the unit cell (0,0.5,0.5).The crystal potential has been considered to be a muffin-tin model, with RMT values of 2.5, 1.9, and 1.69a.u for Cs, Pb, and Br, respectively. The $K_{MAX}*R_{MT}=7$ plane wave cut off value was used to regulate the size of the basis set for wave functions. However, a denser BZ sapling is necessary, and these computations were done using a mesh of 1000 and 80000 for to calculate the thermoelectric transport properties .

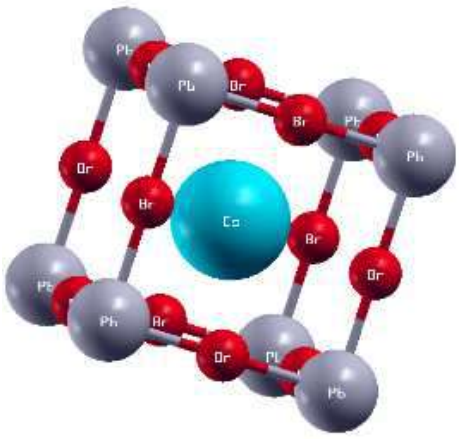


Fig1. *Pm3m* structure of $CsPbBr_3$:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Results and discussions:

1. structural and electronic behaviors

After fitting of Birch-Murnaghan equation of state , the optimized structures CsPbBr3 in cubic phase with space group Pm-3m provided the ground state characteristics such as lattice constants and bulk module shown in Table 1. In the first Brillion zone, the electrical band structure displays an direct R-R band gap direction, as illustrated in Fig. 3. The total density of states (TDOS) and partial density of state (PDOS) are also displayed in Fig. 4 to evaluate the electrical characteristics in full depth.

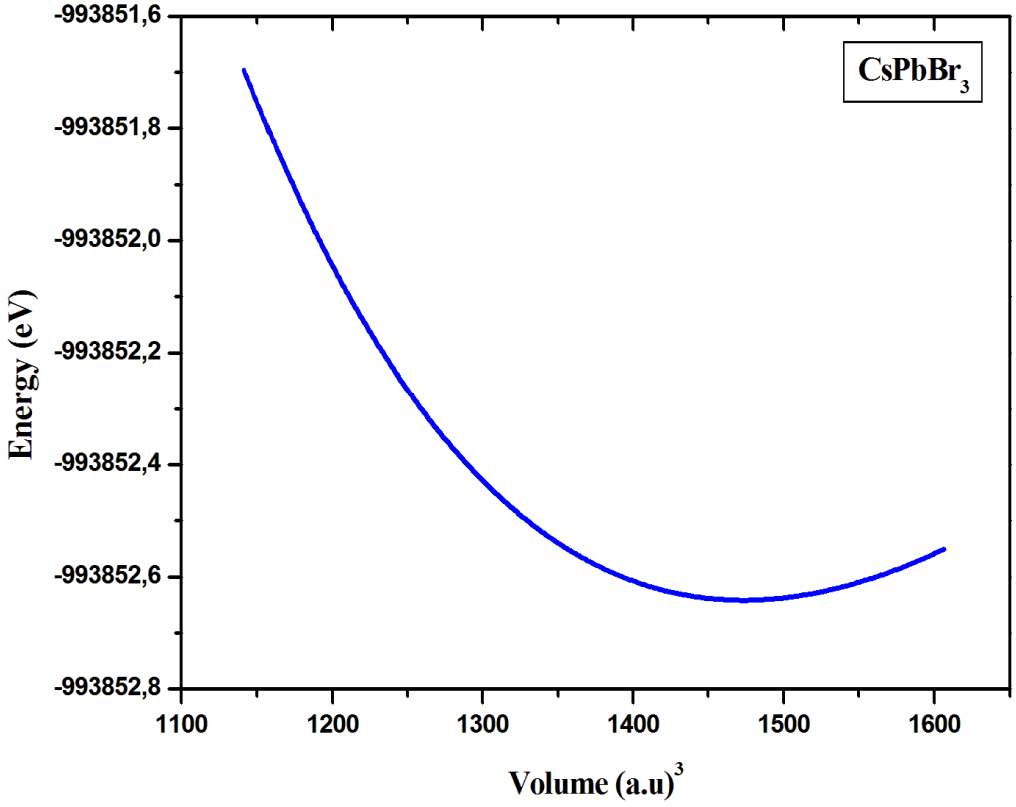


Fig. 2. Total energy vs. Volume (a) of $CsPbBr_3$.

Lattice constants (Å)	Our work	5.995
	Other theo work	6.002[a] 5.99 (PBE) [b]
	Exp work	5.874 [c]
Band gap (eV)	Our work	1.724
	Other theo work	1.789 [a] 1.32 [b]

a:Ref [16] b:Ref [14] c:Ref [15]

Table 1: Calculated lattice constants (Å) and bandgap (eV) for CsPbBr3 compound ; experimental works are also reported

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Bond lengh (Å)		Bond angle	
Pb-Br		Pb-Br-Pb	
Our work	Other theo work	Our work	Other theo work
2.997	3.001[a]	180	180[a]

Table 2:Pb–Br band length (*Å*), Pb–Br–Pb bond angle for three structures of $CsPbBr_3$

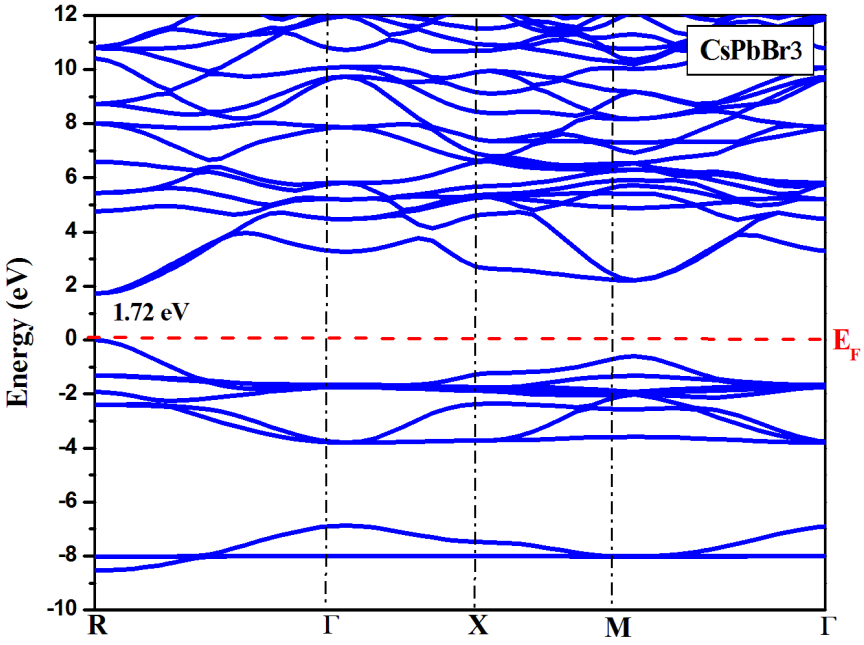


Fig. 3. Calculated band structure of $CsPbBr_3$ using PBE-GGA.

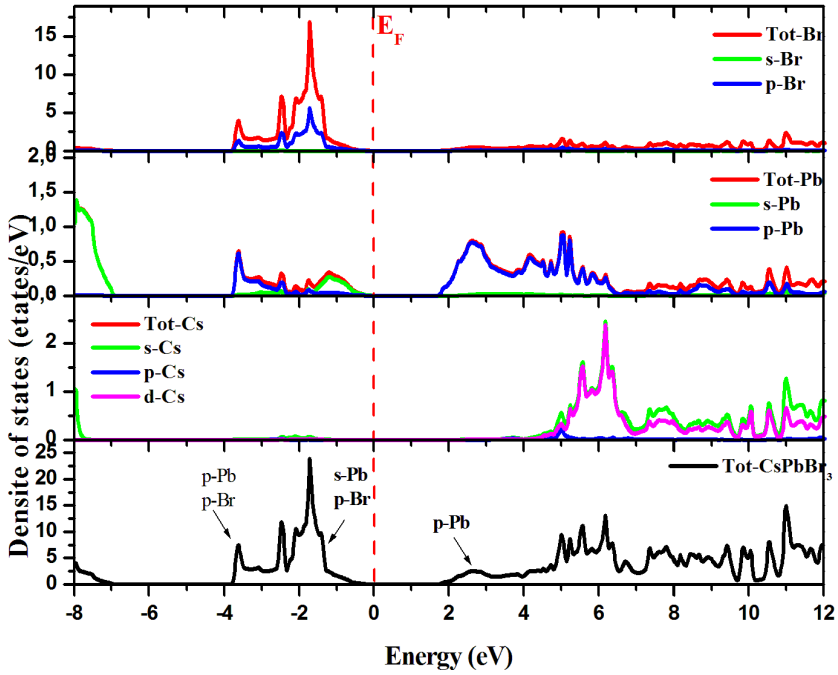


Fig .4. Total densities DOS and partial densities of states PDOS of $CsPbBr_3$ compound at cubic structure

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

2. Optical dielectric constant

The real (ε_1) and imaginary (ε_2) parts of the dielectric function , refractive index, energy loss function, and reflectivity were calculated by the GGA-pbe approximation due to its integrated software results in our DFT calculations for investigating the optical behavior of CsPbBr 3 perovskite. Between the occupied and unoccupied wave functions, momentum matrix components were used to determine the imaginary part of the dielectric function.In fact,The attenuation or absorption coefficient, which is the principal indication of the intensity of optical absorption as a function of incident photon energy, may be the most significant derivable optical characteristic. The absorption coefficient is a measure of the reciprocal of the depth of radiation penetration into a sample; a greater absorption coefficient relates to a substance that absorbs light more strongly since the penetration depth would be shorter for a more absorbing material.

As shows in fig.5.The computed imaginary part (ε_2) indicates a considerable rise around about 1.72 eV, with a very abrupt peak about 4.10 eV, before declining. The real (ε_1) of the dielectric function was computed using the imaginary part of the dielectric function and the Kramers-Kronig connection. The polarizability of the atomic structure is shown by these optical characteristics. The real component of the dielectric constant reaches a high around about 3,10 eV , then gradually falls until it is virtually constant.The static dielectric constant (ε_1) ($\omega = 0$) is about 4.41.

In addition,The real and imaginary portions of the dielectric function were also used to determine other optical characteristics including refractive index (n) and extinction coefficient (k). The following formulae were used to determine these optical constants:

$$n^2 - k^2 = \varepsilon_1 \quad (1)$$

$$2nk = \varepsilon_2 \quad (2)$$

for this case,The static refractive index is 2.12, and it peaks at near the absorption edge. Extinction coefficient behaves similarly to the calculated ε_2 of dielectric constant, properly.

The energy loss L(ω) is a function of incidence energy , which shows the energy loss for electron in a perovskite. Here curve gives us information about characteristics related to plasma resonance.for our compund , no energy loss happens until the energy of the incident photons equals 2,72 eV, but as soon as the energy of the incident photons passes this value, energy loss rises.

Then , the reflectivity R (ω) was also calculated by the following equation (3):

$$R(\omega) = \frac{(1-n)^2 + k^2}{(1+n)^2 + k^2} \quad (3)$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Which can be seen in Fig. 5, the reflectivity of perovskite CsPbBr3 is substantially lowered in the energy range of solar radiation, making it an excellent active layer for solar cell applications.

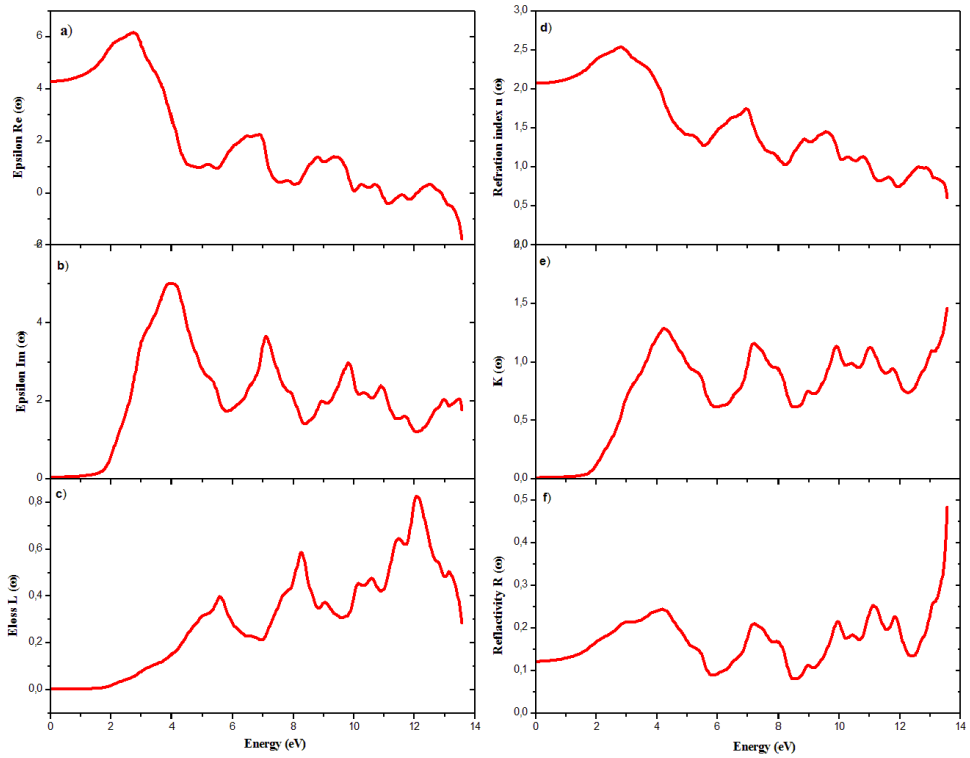


Fig.5. a) The real (ε 1) ;b)imaginary (ε 2) parts of dielectric function ;c) The energy loss function L ; d) The Refractive index n ; e) extinction coefficient (k) ; f) and reflectivity (R) of CsPbBr3 perovskite as a function of incidence energy.

In addition to the above mentioned opticals parameters ; the absorption coefficient was also explored This optical parameter was calculated by equation (4):

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2}\frac{\omega}{c}\left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega)\right]^{0.5} \quad (4)$$

Where ω denotes the angular frequency and c denotes the speed of light.

Light absorption begins at about 1.72 eV, similar to the imaginary part of the dielectric constant, as illustrated in Figure 11, and the absorption coefficient rises at higher energies in the UV range.

These maximum rates are appropriate for the crucial energies that define inter-band optical transitions. When photon energy over the optical bandgap reach a semiconductor structure, they are absorbed, causing interband transitions from the valence band to the conduction band and the formation of charge carriers.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

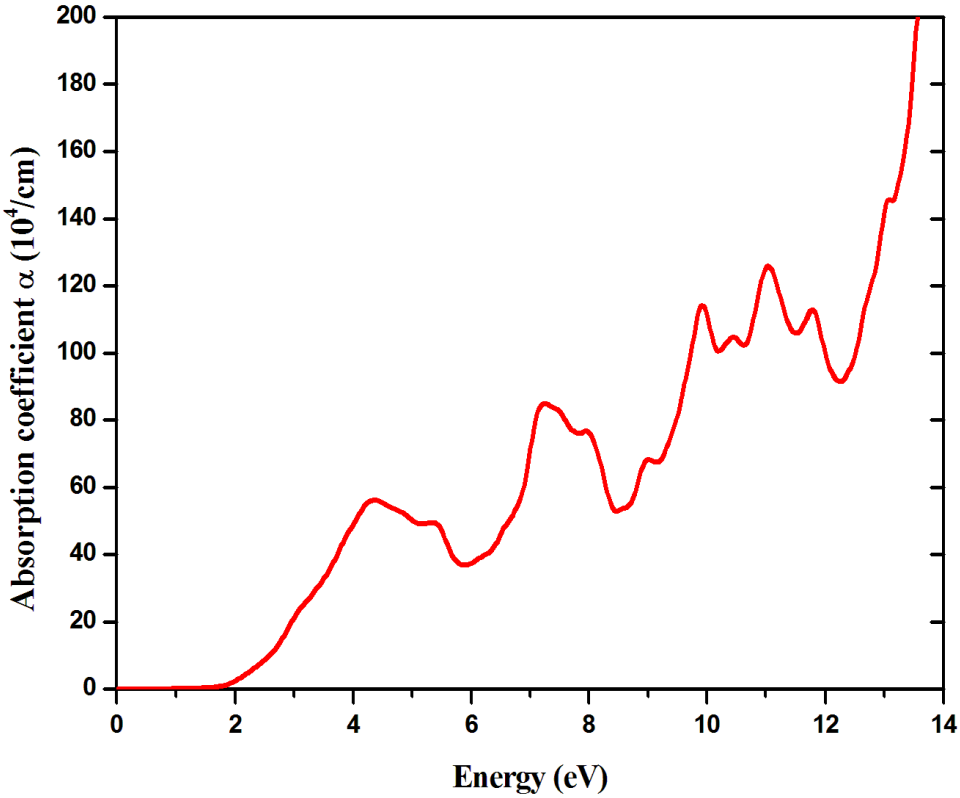


Fig.6. The absorption coefficient of $CsPbBr_3$ perovskite as a function of incidence energy.

As a result, this structure has a high absorption capacity for solar energy. These calculations show that CsPbBr3 perovskite is a good option for the active layer in perovskite-based solar cells.

3.Thermoelectric properties

The thermoelectric characteristics were assessed using the semi-classical method provided by the solution of Boltzmann's equation in the relaxation time approximation [17] as implemented in the BoltzTrap programme [18]. The stiff band associated with the constant scattering time approximations was used to calculate the Seebeck coefficient as well as the electrical and thermal conductivities of CsPbBr3.

As shown in fig.7 , we computed the electrical conductivity (σ/t), thermal conductivity (Ƙ/t), Seebeck coefficient (S), and power factor as a function of temperature. The device's thermoelectric efficiency may be expressed in terms of power factor, which is the cooperative impact of the square of S and σ/t. Through the equation 5[19]. the ZT is directly connected to σ/t , square of S, and inversely related to Ƙ /t. We reported thermal efficiency by adding the sole electrical component. The ZT arrived at 300K with a value of 0.73.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$ZT = \sigma S^2 T/K \qquad (5)$$

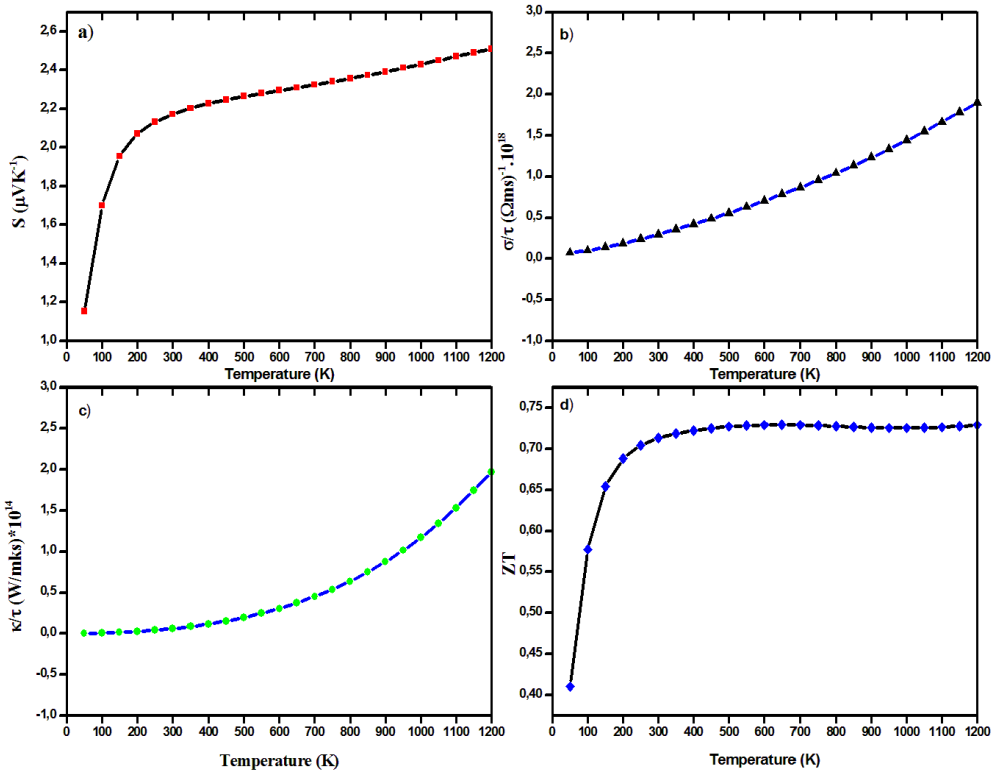


Fig.7. Temperature dependence of the Seebeck coefficient (a) ; electrical conductivity (b) ; thermal conductivity (c) ; Figure of merit (d).

Conclusion:

The FP-LAPW technique, which is based on density function theory, was utilized to investigate the structural, electrical, and optical characteristics of the CsPbBr3 material system in this study. The experimental results and the predicted structural parameters are in good accord. CsPbBr3 is an indirect bandgap material, according to electronic structure calculations. The current research is intended to help researchers better grasp the electrical and optical characteristics of this material.

Finally, the estimated optical characteristics of CsPbBr3 reveal that it might be a good option for light absorber materials in Pb-free perovskite solar cells, with low reflectivity, an acceptable optical band gap energy, and a loss function in the sun radiation energy interval.

.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

References:

[1] S. A. Bretschneider, J. Weickert, J. A. Dorman, L. Schmidt-Mende, *APL Mater.* 2014, *2*, 155204.
[2] H. Zhou, Q. Chen, G. Li, S. Luo, T.b. Song, H. S. Duan, Z. Hong, J. You, Y. Liu, Y. Yang, *Science* 2014, *345*, 542.
[3] Y. Jiang, X. Wen, A. Benda, R. Sheng, A. W. Ho-Baillie, S. Huang, F. Huang, Y. B. Cheng, M. A. Green, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 2016, *151*, 102.
[4] H. Zhu, Y. Fu, F. Meng, X. Wu, Z. Gong, Q. Ding, M. V. Gustafsson, M. T. Trinh, S. Jin, X. Y. Zhu, *Nat. Mater.* 2015, *14*, 636.
[5] Strbik, V., Š. Benacka, Š. Gazi, M. Spankova, V. Smatko, J. Knoska, N. Gál, Š. Chromik, M. Sojková, and M. Pisarčík. Applied Surface Science. 2017, 395,237,40.
[6] Wagner, P., G. Wackers, I. Cardinaletti, J. Manca, and J. Vanacken.. Physica Status Solidi (A). 2017, 214, 9.
[7] Ye, H.-Y., -Y.-Y. Tang, P.-F. Li, W.-Q. Liao, J.-X. Gao, X.-N. Hua, and R.-G. Xiong. Science. 2018, 361 ,6398,151,55.
[8] Deng, J., J. Li, Z. Yang, and M. Wang. Journal of Materials Chemistry C. . 2019, 7 ,1,12415,40.
[9] Swartwout, R., M. T. Hoerantner, and V. Bulović. Energy & Environmental Materials 2. 2019,2,119,43.
[10] L. Protesescu, S. Yakunin, M. I. Bodnarchuk, F. Krieg, R. Caputo, C. H. Hendon, R. X. Yang, A. Walsh, M. V. Kovalenko, Nano Lett. 2015, 15, 3692.
[11] D. Zhang, S. W. Eaton, Y. Yu, L. Dou, P. Yang, J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 9230.
[12] I. Chung, J. H. Song, J. Im, J. Androulakis, C. D. Malliakas, H. Li, A. J. Freeman, J. T. Kenney, M. G. Kanatzidis, J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 8579.
[13] Setyawan, W., and S. Curtarolo.Computational Materials Science.2010, 49 ,2,299,312.
[14] L. Lang, J. H. Yang, H. R. Liu, H. J. Xiang, X. G. Gong, Phys. Lett. A 2014, 378, 290.
[15] C. K. Møller, Nature 1958, 182, 1436.
[16] Ben Sadok,R., Plugaru,N. Birsan,A., Kuncser,V,. Hammoutène,D,.International Journal of Quantum Chemistry.2020;26172.
[17] P.B. Allen, W.E. Pickett, H. Krakauer. Phys. Rev. B, 37 (1988) 7482.
[18] G.K.H. Madsen, D.J. Singh. Comput. Phys. Commun., 175 (2006) 67–71.
[19] M. Bilal, B. Khan, H.A. R. Aliabad, M. Maqbool,S. J. Asadabadi, I. Ahmad, Comp. Phys. Commun.185 (2014) 1394-1398.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

ONDES INTERFACIALES BIDIMENSIONNELLES DE GRAVITE CAPPILARITE EN PRESENCE D'UN COURANT CISAILLE (ETUDE ANALYTIQUE)

Nadia ARKAM
Département de physique, Faculté des sciences, Université M'Hamed Bougara de Boumerdes, Route de la gare Ferroviaire, Boumerdes 35000, Algeria. Laboratoire revêtements, Matériaux et Environnement, Université M'Hamed Bougara de Boumerdes, Avenue de l'indépendance, Boumerdes 35000, Algeria.
n.arkam@univ-boumerdes.dz

Nabil ALLALOU
Faculté de physique, Laboratoire mécanique des fluides théoriques et appliqués, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, B.P.32 El Alia.

Mohamed DEBIANE
Faculté de physique, Laboratoire mécanique des fluides théoriques et appliqués, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, B.P.32 El Alia.

Résumé:
La présente étude concerne les ondes interfaciales bidimensionnelles de gravité cappilarité en présence d'un courant paralléle en couche supérieure et un courant cisaillé en couche inférieure . La méthode que nous proposons est celle des perturbations que nous avons choisie parce qu'elle permet de calculer les solutions indépendamment du choix de la cambrure. De plus, cette méthode a le mérite de mettre en évidence les résonances harmoniques.

Mots clés : ondes interfaciales bidimensionnelles, étude analytique, Méthodes des perturbations, résonance harmonique, vorticité….

Introduction:

Les ondes internes sont des ondes qui se développent à l'intérieur d'un milieu fluide stratifié dont les propriétés thermodynamiques varient avec l'altitude. Deux exemples emblématiques sont à citer l'atmosphère qui est stratifiée en température principalement, et l'océan dont la température et la salinité varient notablement avec la profondeur. On peut également citer les systèmes astrophysiques tels que les étoiles ou les galaxies. Ou bien encore les cocktails. Lorsque ces ondes s'apparaissent à l'interface de deux couches de fluides de densités différentes, on les appelle ondes interfaciales. Nous nous étions intéressés dans ce papier à l'étude analytique des ondes de gravité bidimensionnelles qui se propagent à l'interface de deux couches de fluides de densités différentes et d'épaisseur arbitraires en présence d'un courant cisaillé. La méthode utilisée pour résoudre le problème est celle des perturbations. Un des avantages de la méthode des perturbations est qu'il permet de mettre en évidence le phénomène de résonance harmonique. Physiquement, ce phénomène se produit lorsque le fondamental se propage avec la même vitesse de phase avec un des autres harmoniques. Mathématiquement, la résonance se traduit par l'apparition des diviseurs nuls. Nous

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

étaient étudiée les propriétés de ces ondes aux voisinages de ces singularités. Nous avant abordée aussi l'influence de certaines propriétés telles que Le courant uniforme et la vorticité sur la structure des ondes interfaciales.

Problématique:

Nous étudions les ondes bidimensionnelles uniforme , périodiques , permanant en presence d'un courant de vorticité en couche inférieure et un courant U uniforme en couche supérieure ; Soumis à un champ de pesanteur g et à une tension de surface T , se propageant à l'interface de deux couches de fluides homogènes ,non miscibles , incompressible, parfaits, de densités différentes ρ_1 et ρ_2 tel que $\rho_2 > \rho_1$ Pour assurer la stabilité statique et d'épaisseurs d_1 et d_2 repectivement en équilibre et limitées par deux plans horizontaux rigides (Fig. 1) .

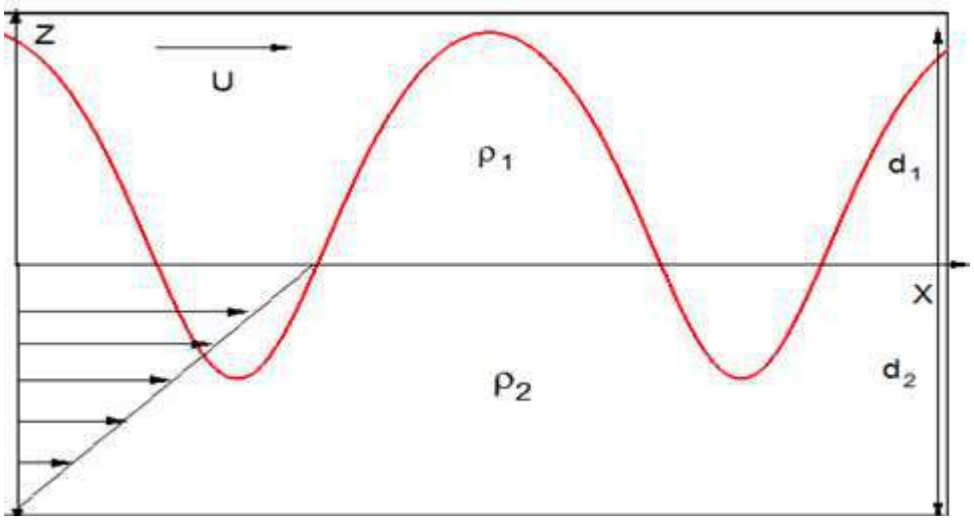


Fig1 REPRESENTETION SCHEMATIQUE D'UNE ONDE INTERFACIALE EN PRESENCE D'UN COURANT DE VORTICITE (VORTICITE NEGATIVE)

Avec l'hypothèse d' incompressiblilité et l'écoulements irrotationnels, le mouvement du fluide peut être décrit par les potentiels des vitesses suivants $\Phi_1(x,z,t)$ et $\Phi_2(x,z,t)$.
Ces potentiels satisfont l'équation de Laplace dans les couches des fluides supérieurs et inférieurs :

$$\nabla^2\Phi_1 = 0 \quad pour \quad \eta(x,t) \leq z \leq d_1 \qquad (1)$$

$$\nabla^2\Phi_2 = 0 \quad pour \quad -d_2 \leq z \leq \eta(x,t) \qquad (2)$$

Nous avons supposé qu'il existe un courant uniforme et parallèle que pour la couche supérieure, par conséquent, le potentiel de vitesse total de la couche supérieure est la superposition du potentiel de vitesse due aux mouvements des fluides et du courant :

$$\varphi_1(x,z,t) = Ux + \Phi_1 \qquad (3)$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Où **U** est le courant uniforme et parallèle à la direction de propagation de l'onde .

Avec cette décomposition, les équations d'Euler peuvent s'écrire comme suit :

$$\nabla\left(\varphi_t + \frac{1}{2}U^2 + p + y\right) = U \wedge \omega \tag{4}$$

Où $\omega = -\lambda e_z$ est le vecteur de vorticité .

Apres les simplifications en utilisant l'équation cauchy-Riemann , La condition dynamique devient :

$$\rho_2\left(\Phi_{2t} + g\eta + \frac{1}{2}\rho_2(\Phi_{2x} + \lambda d_2 - C)^2 + \Phi_{2z}^2\right) - \rho_1\left(\Phi_{1t} + g\eta + \frac{1}{2}(\Phi_{1x}^2 + \Phi_{2z}^2) + U\Phi_{1x}\right) + C = 0 \tag{5}$$

Où ***C*** est une constante introduite pour fixer le niveau moyen à zéro.

Les deux murs rigides étant imperméables, donc la vitesse du mur est nulle, ensuite, les conditions aux limites inférieure et supérieure donnent par

$$\Phi_{1z} = 0 \qquad en \qquad z = d_1 \tag{6}$$

$$\Phi_{2z} = 0 \qquad en \qquad z = -d_2 \tag{7}$$

A l'interface, les conditions aux limites cinématiques sont :

$$\eta_{1t} + (\Phi_{1x} + U)\eta_x - \Phi_{1z} = 0 \tag{8}$$

$$\eta_{2t} + (\lambda(\eta + d_2) + \Phi_{2x})\eta_x - \Phi_{2z} = 0 \tag{9}$$

Où **η(x, t)** est le déplacement de l'interface.

Pour écrire toutes les équations sous une forme non dimensionnelle, nous définissons **k = 2π/L** et mettons à l'échelle toutes les variables par rapport à la longueur de référence **1/k** et temps de référence **1/√gk**

$$(x^*, z^*, t^*) = kx, kz, t\sqrt{gk} \quad \Phi_i{}^* = \frac{k^2}{\sqrt{gk}}\Phi_i \quad \eta^* = k\eta \; ; \; U^* = U\sqrt{\frac{k}{g}} \tag{10}$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

En raison de l'hypothèse que l'onde se propage sans changement de forme, nous définissons de nouvelles variables X, Z comme :

$$X = x^* - \omega t^* \quad : Z = z^* \tag{11}$$

La fréquence des ondes interfaciales bidimentionnelles considéré est ω. En omettant les étoiles par souci de simplicité, les équations gouvernantes non dimensionnelles et les conditions aux limites (1) à (9) peuvent être reformulées comme suit:

$$\nabla^2 \Phi_i = \Phi_{iXX} + \Phi_{iZZ} = 0 \tag{12}$$

$$-\omega \eta_{1X} + (\Phi_{1X} + U)\eta_X - \Phi_{1Z} = 0 \qquad Z = \eta \tag{13}$$

$$(\Phi_{2X} + \lambda\eta - C)\eta_X - \Phi_{2Z} = 0 \qquad Z = \eta \tag{14}$$

$$\Phi_{1Z} = 0 \qquad Z = d_1$$

$$\Phi_{2Z} = 0 \qquad Z = -d_2 \tag{15}$$

$$(\Phi_{2X} + \lambda(H + d_2) - \omega)^2 + {\Phi_{2Z}}^2 - \mu((\Phi_{1Z} + U - \omega)^2 + \Phi_{1Z}) + 2H(1-\mu) - 2\kappa\zeta(X)(1-\mu) + C = 0 \tag{16}$$

Où : $\kappa = \frac{\gamma k^2}{\rho_2 - \rho_1}$

$$\mu = \frac{\rho_1}{\rho_2}$$

La méthode des perturbations

Les variables indépandants Φi ,η , et ω et le courant uniforme U sont étendus en puissance de série de la cambrure h:

$$\begin{cases} \Phi_i(X,Y) = \sum_{r=1}^{\infty} \Phi_i^{(r)}(X,Y) \quad h^r \\ \eta(X) = \sum_{r=1}^{\infty} \eta^{(r)}(X) \quad h^r \\ \omega = \sum_{r=0}^{\infty} \omega_r h^r \\ C = \sum_{r=1}^{\infty} C^{(r)} h^r \end{cases} \tag{17}$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

h Est défini comme la demi-hauteur crête à creux.

Nous considérons d'abord le problème linéaire de première ordre :

$$\Phi_{tXX}^{(1)} + \Phi_{iZZ}^{(1)} = 0 \tag{18}$$

$$(U - \omega_0)\eta_X^{(1)} - \Phi_{1z}{}^{(1)} = 0 \tag{19}$$

$$C_0\eta_X{}^{(1)} - \Phi_{2z}{}^{(1)} = 0 \tag{20}$$

$$\mu\Phi_{1x}{}^{(1)}(\omega_0 - U) - C_0\Phi_{2x}{}^{(1)} - C_0\lambda\eta^{(1)} + (1-\mu)\eta^{(1)} + \kappa(\mu-1)\eta_{xx}{}^{(1)} = 0 \tag{21}$$

Avec $C_0 = \omega_0 - \lambda d_2$

qui a les solutions basique, doublement périodiques suivantes :

$$\eta^{(1)} = \cos(X) \tag{22}$$

$$\Phi_1{}^{(1)} = \frac{(U-\omega_0)}{\alpha_1}\frac{\cosh(Z-d_1)}{\cosh(d_1)}\sin(X) \tag{23}$$

$$\Phi_2{}^{(1)} = \frac{(\omega_0 - \lambda d_2)}{\beta_1}\frac{\cosh((Z+d_2))}{\cosh(d_2)}\sin(X) \tag{24}$$

$$\mu\frac{(\omega_0-U)^2}{\tanh(d_1)} + \frac{c_0{}^2}{\tanh(d_2)} = (1-\mu)(\kappa+1) - C_0\lambda \tag{25}$$

Avec $\alpha_1 = \tanh(d_1)$ et $\beta_1 = \tanh(d_2)$

La forme de cette solution de premier ordre donne la solution d'order "r" suivante :

$$\eta^{(r)} = \sum_m a_m^{(r)}\cos(mx) \tag{26}$$

$$\Phi_1{}^{(r)} = \sum_m b_m^{(r)}\sin(mx)\frac{\cosh(m(Z-d_1))}{\cosh(md_1)} \tag{27}$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$\Phi_2^{(r)} = \sum_m c_m^{(r)} \sin(mx) \frac{\cosh(m(Z + d_2))}{\cosh(md_2)} \tag{28}$$

($a_m^{(r)}$, $b_m^{(r)}$, $c_m^{(r)}$) sont les composantes des coefficients d'harmonique (m) ,

Approximation de second ordre:

De la même manière que pour l'approximation du premier ordre, en comparant les coefficients du petit paramètre h^2 ; nous pouvons obtenir le système du second ordre suivant :

$$(U - \omega_0)\eta_X^{(2)} - \Phi_{1Z}^{(2)} = \left(\omega_1 + \Phi_{1ZZ}^{(1)}\right)\eta_X^{(1)}$$
$$-C_0\eta_X^{(2)} - \Phi_{2Z}^{(2)} = \Phi_{2ZZ}^{(1)}\eta^{(1)} + (\Phi_{2X}^{(1)} + \omega_1 - \lambda\eta^{(1)})\eta_X^{(1)} \tag{29}$$

$$2\mu\Phi_{1X}^{(2)}(\omega_0 - U) - 2C_0\Phi_{2X}^{(2)} + 2\eta^{(2)}(1 - \mu - \lambda\omega_0 + \lambda^2 d_2) + 2\kappa\eta_{XX}^{(2)}(\mu - 1) +$$
$$2\omega_0\omega_2(1 - \mu) + 2\mu\omega_2 U = -2\mu\Phi_{1X}^{(1)}\omega_1 + \mu\left(\Phi_{1X}^{(1)}\right)^2 + 2\Phi_{2X}^{(1)}\omega_1 - \left(\Phi_{2X}^{(1)}\right)^2 +$$
$$2\mu\Phi_{1ZX}^{(1)}\eta^{(1)}(U - \omega_0) + 2\Phi_{2ZX}^{(1)}\omega_0\eta^{(1)} + 2\lambda\omega_0 d_2 + 2\lambda\omega_1\eta^{(1)} - \omega_1^2 \tag{30}$$

Nous cherchons maintenant des solutions de second ordre en fonction des coefficients $a_2^{(2)}$, $b_2^{(2)}$, $c_2^{(2)}$ nous pouvons obtenir les expressions détaillées dans l'Annexe .

Les composants $a_m^{(r)}$, $b_m^{(r)}$, $c_m^{(r)}$ ont été calculée jusqu'à l'ordre 5 Mais la longueur des expressions ne nous a permis de présenter dans ce manuscrit les solutions dans leur intégralité .Un aperçu de les solutions de troisième ordre est donné dans l'Annexe .

Les cas et les résultats traités dans le chapitre suivant sont calculé a l'ordre 5.

Résultats et discussions

Solutions analytiques : comparaison avec les travaux antérieurs

Les ondes bidimensionnelles de gravité capillarité ont été calculées analytiquement, au cienquiéme ordre, grâce à un algorithme de calcul formel, MAPLE. Les solutions proposées sont aisément exploitables et constituent une bonne approximation de l'interface et des potentiels des vitesses dans les deux couches de fluides. Pour leur validation, nous les avons comparées avec les solutions antérieures produites dans les deux cas suivants :

- **Ondes interfacials d'amplitude finis en profendeurs infinis (λ=0 , κ=0 , U=0 , h=H/2 , μ=0,1)**

(Table 1) represente la comparaison de la célérité d'onde calculée pour différentes valeurs de cambrure h

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

	Present results (W/w_0)	Holyer (W/w_0)	Hodograph N=40 (W/w_0)
H=0,1 (h=0,05)	1.0010433276522266	1 .OO104	1.0010433
H=0,2	1.0041725812786009	1.00417	1.004172 5
H=0,3	1.0093855728882071	1.00939	1.0093851
H=0,4	1.0166786558295187	1.01668	1.0166763
H=0,5	1.0260467247903982	1.02604	1.0260381

Table 1. Comparaison de la vitesse d'onde calculée pour différentes valeurs de hauteur d'onde H. De gauche à droite. première colonne - hauteur d'onde H; deuxième colonne - vitesse d'onde W/w_0 obtenue par la présente étude , troisième colonne - vitesse d'onde obtenue par Holyer (Holgw 1981, communications privées) ; quatrième colonne - vitesse d'onde C obtenue avec la méthode physique de rechange utilisant 40 modes ,

On a une bonne concordance jusqu a le 4 éme décimle avec G.SEFFMAN (1982),

- **Ondes de surface de gravité- capillarité en profondeurs infinis (λ=0 , κ=0,000075 , U=0 , h= ε, μ=0)**

	c	*c*	*c*	*c*
ε	Present results N=3	Present results N=5	M Debian	Hogan method
0,0655	1.0021828857800203	1.0021851886217108	1,0021851934	1,0021836
0,1309	1.0086059486331427	1.0086426817237040	1,0086429684	1,0086496
0,1964	1.0193263302503148	1.0195124810117979	1,0195152105	1,0195202
0,2619	1.0343374848337248	1.0349261127796920	1,0349349210	1,0349349
0,3274	1.0536394123833723	1.0550769313504502	1,0550495445	1,0550410

Table 2. Comparaison de la vitesse d'onde calculée pour différentes valeurs de cambrure ε De gauche à droite. première colonne –la cambrure ε ; deuxième colonne – la célérité d'onde c obtenue par la présente étude pour N=3 , troisième colonne - la célérité d'onde c obtenue

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

par la présente étude pour N=5. la quatrième colonne la célérité d'onde obtenue par M DEBIAN , la cinquième colonne - la célérité d'onde c obtenu par la méthode de Hogan,

On constate que la validation est edientique jusqua le 7 éme décimale pour l'ordre 5 et moins bonne pour l'ordre 3 .

- **Ondes de gravité bidimensionnelles en profondeurs finis avec vorticité constants (λ=0 , κ=0 , U=0 , h= ε, d_1=infini)**

		Present results ordre 3	Present results ordre 5	Francius and kharif (2017) N=32
ε	μ	c^2	c^2	c^2
0,0602076	0,6960522	0.61556471966257620	0.61500529714471674	0,615059401990042
0,134191	0,7057777	0.67520347807379744	0.66251842016077855	0,666501043084253
0,196607	0,7157711	0.75743359736922289	0.70372911663379234	0,727628677787233

Table 3. Comparaison de la vitesse d'onde au carré c^2 calculée pour différentes valeurs de cambrure ε et pour différents valeurs d'épaiseure de couche inferieure μ .

Pour la valeur ε =0,0602076, la concordance est excellente jusqu'à la quatriéme décimale pour l'ordre 5. Cet accord est moins bon pour les valeurs ε = 0,134191 et ε = 0.

Résonances harmonique

IL est possible d'écrire les conditions cinématiques et la condition dynamique sous la forme suivante :

$$\begin{aligned}
&(U-\omega_0)\eta_x^{(r)} - \Phi_{1z}^{(r)} = I_1^{(r)} \\
&C_0\eta_x^{(r)} - \Phi_{2z}^{(r)} = I_2^{(r)} \\
&\mu\Phi_{1x}^{(r)}(\omega_0 - U) - C_0\Phi_{2x}^{(r)} - C_0\lambda\eta^{(r)} + (1-\mu)\eta^{(r)} + \kappa(\mu-1)\eta_{xx}^{(r)} \\
&\qquad = \Pi_1^{(r)}
\end{aligned} \tag{30}$$

Les termes $I_1^{(r)}$ et $I_2^{(r)}$ et $\Pi_1^{(r)}$ et sont des combinaisons des fonctions trigonométriques de la forme :

$$I_1^{(r)} = \sum_m A_m^{(r)} \sin(mx)$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

$$I_2^{(r)} = \sum_m B_m^{(r)} \sin(mx)$$
$$\Pi_1^{(r)} = \sum_m C_m^{(r)} \cos(mx)$$

(31)

En reportant ces expressions dans le systémes d'équations (30) on obtient le système d'équations suivant :

$$a_m m\omega_0 - U a_m m + b_m a_m \theta_m = A_m^{(r)}$$
$$a_m m\omega_0 - a_m m\lambda d_2 - c_m \beta_m \theta_m = B_m^{(r)}$$
$$c_m m\omega_0 - 2\lambda a_m \omega_0 - 2a_m \mu + 2c_m m\lambda d_2 + 2\kappa a_m m^2 - 2\kappa a_m m^2 \mu + -2 2a_m - 2b_m \mu m U + 2b_m \mu m \omega_0 + 2\lambda^2 a_m d_2 = C_m^{(r)} \quad (32$$

qui a pour solution :

$$a_m = -\frac{1}{2}\left(-2\,m\,\alpha_m\,\omega_0\,B_m + 2\,m\,\alpha_m\,\lambda\,d_2\,B_m - 2\,\mu\,m\,\omega_0\,A_m\,\beta_m + 2\,\mu\,m\,U\,A_m\,\beta_m + C_m\,\alpha_m\,\theta_m\,\beta_m\right) \Big/ \left(m^2\,\alpha_m\,\omega_0^2 - 2\,m^2\,\alpha_m\,\omega_0\,\lambda\,d_2 + m^2\,\alpha_m\,\lambda^2\,d_2^2 + \mu\,m^2\,\omega_0^2\,\beta_m - 2\,\mu\,m^2\,\omega_0\,U\,\beta_m + \mu\,m^2\,U^2\,\beta_m + \lambda\,\omega_0\,\alpha_m\,\theta_m\,\beta_m + \mu\,\alpha_m\,\theta_m\,\beta_m - \kappa\,m^2\,\alpha_m\,\theta_m\,\beta_m + \kappa\,m^2\,\mu\,\alpha_m\,\theta_m\,\beta_m - \alpha_m\,\theta_m\,\beta_m - \lambda^2\,d_2\,\alpha_m\,\theta_m\,\beta_m\right)$$

$$b_m = \frac{1}{2}\left(-2\,B_m\,m^2\,\omega_0^2 + 2\,m^2\,\omega_0\,\lambda\,d_2\,B_m + m\,\omega_0\,C_m\,\theta_m\,\beta_m + 2\,B_m\,m^2\,\omega_0\,U - 2\,U\,m^2\,\lambda\,d_2\,B_m - U\,m\,C_m\,\theta_m\,\beta_m + 2\,m^2\,\omega_0^2\,A_m - 4\,m^2\,\lambda\,d_2\,\omega_0\,A_m + 2\,A_m\,m^2\,\lambda^2\,d_2^2 + 2\,A_m\,\lambda\,\omega_0\,\theta_m\,\beta_m + 2\,A_m\,\mu\,\theta_m\,\beta_m - 2\,A_m\,\kappa\,m^2\,\theta_m\,\beta_m + 2\,A_m\,\kappa\,m^2\,\mu\,\theta_m\,\beta_m - 2\,A_m\,\theta_m\,\beta_m - 2\,A_m\,\lambda^2\,d_2\,\theta_m\,\beta_m\right) \Big/ \left(\left(m^2\,\alpha_m\,\omega_0^2 - 2\,m^2\,\alpha_m\,\omega_0\,\lambda\,d_2 + m^2\,\alpha_m\,\lambda^2\,d_2^2 + \mu\,m^2\,\omega_0^2\,\beta_m - 2\,\mu\,m^2\,\omega_0\,U\,\beta_m + \mu\,m^2\,U^2\,\beta_m + \lambda\,\omega_0\,\alpha_m\,\theta_m\,\beta_m + \mu\,\alpha_m\,\theta_m\,\beta_m - \kappa\,m^2\,\alpha_m\,\theta_m\,\beta_m + \kappa\,m^2\,\mu\,\alpha_m\,\theta_m\,\beta_m - \alpha_m\,\theta_m\,\beta_m - \lambda^2\,d_2\,\alpha_m\,\theta_m\,\beta_m\right)\theta_m\right)$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

$$c_m = -\frac{1}{2}\left(-2\,m^2\,\omega_0^2\,\mu\,A_m + 2\,m^2\,\omega_0\,\mu\,U\,A_m + m\,\omega_0\,C_m\,\alpha_m\,\theta_m + 2\,m^2\,\lambda\,d_2\,\mu\,\omega_0\,A_m - 2\,m^2\,\lambda\,d_2\,\mu\,U\,A_m - m\,\lambda\,d_2\,C_m\,\alpha_m\,\theta_m + 2\,B_m\,\mu\,m^2\,\omega_0^2 - 4\,B_m\,\mu\,m^2\,\omega_0\,U + 2\,B_m\,\mu\,m^2\,U^2 + 2\,B_m\,\lambda\,\omega_0\,\alpha_m\,\theta_m + 2\,B_m\,\mu\,\alpha_m\,\theta_m - 2\,B_m\,\kappa\,m^2\,\alpha_m\,\theta_m + 2\,B_m\,\kappa\,m^2\,\mu\,\alpha_m\,\theta_m - 2\,B_m\,\alpha_m\,\theta_m - 2\,B_m\,\lambda^2\,d_2\,\alpha_m\,\theta_m\right) \Big/ \left(\left(m^2\,\alpha_m\,\omega_0^2 - 2\,m^2\,\alpha_m\,\omega_0\,\lambda\,d_2 + m^2\,\alpha_m\,\lambda^2\,d_2^2 + \mu\,m^2\,\omega_0^2\,\beta_m - 2\,\mu\,m^2\,\omega_0\,U\,\beta_m + \mu\,m^2\,U^2\,\beta_m + \lambda\,\omega_0\,\alpha_m\,\theta_m\,\beta_m + \mu\,\alpha_m\,\theta_m\,\beta_m - \kappa\,m^2\,\alpha_m\,\theta_m\,\beta_m + \kappa\,m^2\,\mu\,\alpha_m\,\theta_m\,\beta_m - \alpha_m\,\theta_m\,\beta_m - \lambda^2\,d_2\,\alpha_m\,\theta_m\,\beta_m\right)\theta_m\right) \tag{33}$$

Tel que $\theta_m = \tanh(md_1)$ et $\beta_m = \tanh(md_2)$

Le phénoméne de resonance harmonique apparait lorsque les coefficients de l'harmonique (p , q) , aux ordre ou celui ci existe , ont des diviseurs nuls , c'est à dire pour :

$$m^2\,\alpha_m\,\omega_0^2 - 2\,m^2\,\alpha_m\,\omega_0\,\lambda\,d_2 + m^2\,\alpha_m\,\lambda^2\,d_2^2 + \mu\,m^2\,\omega_0^2\,\beta_m - 2\,\mu\,m^2\,\omega_0\,U\,\beta_m + \mu\,m^2\,U^2\,\beta_m + \lambda\,\omega_0\,\alpha_m\,\theta_m\,\beta_m + \mu\,\alpha_m\,\theta_m\,\beta_m - \kappa\,m^2\,\alpha_m\,\theta_m\,\beta_m + \kappa\,m^2\,\mu\,\alpha_m\,\theta_m\,\beta_m - \alpha_m\,\theta_m\,\beta_m - \lambda^2\,d_2\,\alpha_m\,\theta_m\,\beta_m := 0 \tag{34}$$

Pour étudier les profils des ondes résonantes, nous choisissons des paramètres proches des courbes de résonance de Les figures (2),(3) représentent les profils d'ondes résonantes aux voisinages de la courbe de résonance (3) et (4) . Les figures sont des coupes dans les plans (Y=0). L'onde se caractérise par l'apparition de trois et quatre creux secondaires suivant (Ox). L'apparition des creux secondaires suivant (Ox) est une signature de la dominance du mode (2) , La Structure résonante peut être interprétée par la bifurcation d'un profil régulier vers un autre profil irrégulier et qui dépend du mode résonant.

Fig 2

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

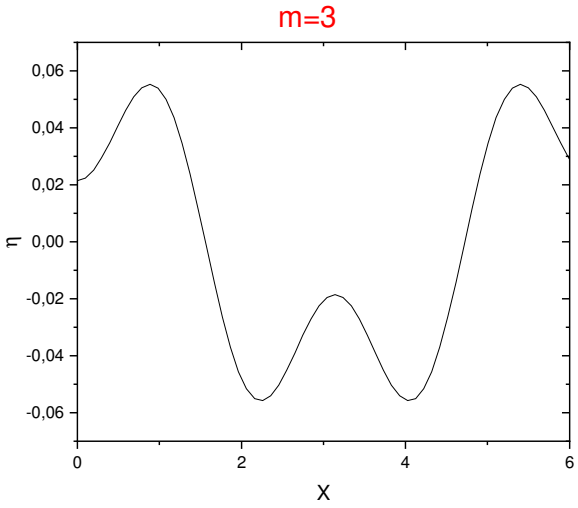


Fig 2

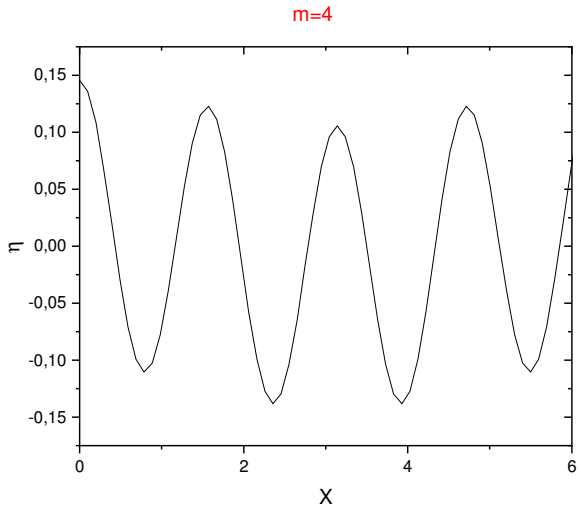


Fig 3

L'influence des paramétres

Dans la figures (5) nous avons représenté des profils d'ondes interfaciales de gravité-capillarité en profondeurs finies, pour diverses valeurs de courant uniforme U . Aux faibles courant (U = 0 , 0.3), on remarque l'apparition des effets non linéaires avec des crêtes arrondies et des creux pointus , Quand le courant augmente le profil de l'interface paraît symétrique et sinusoïdal.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

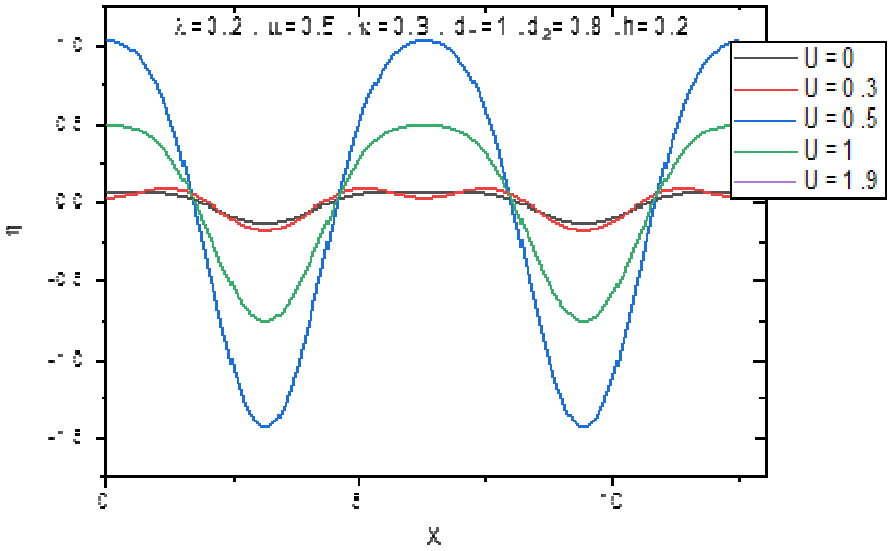


Fig 5 Coupe du profil dans le plan Y = 0

Pour illustrer l'effet de la vorticité , nous présentons les profils pour différentes valeurs de λ en profondeurs finies et pour des valeurs de courant et cambrure fixes. Dans le cas des ondes sans vorticité (λ = 0) (figure 6), les ondes se caractérisent par un des creux plus arrondies que les crêtes. Au fur et à mesure de λ augmente , la tendance est inversée et l'onde se caractérise par un étalement des crêtes. Pour des valeurs de λ élevée ,

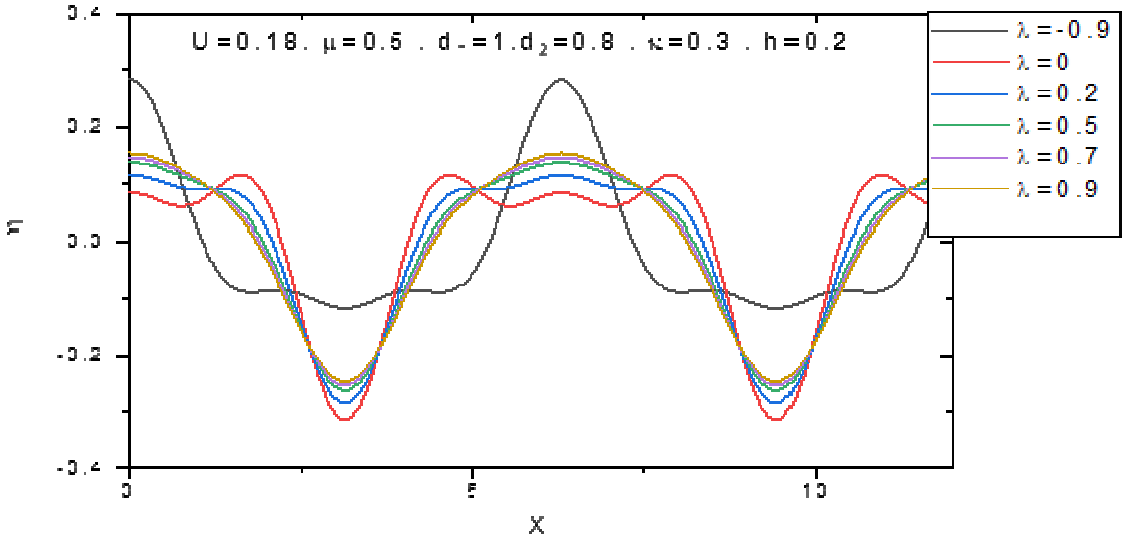


Fig 6 Coupe du profil dans le plan Y = 0

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Conclusion:

Les ondes interfaciales bidimensionelles de gravité-capillarité en présence d'un courant cisaillé sont étudiées dans le cas des profondeurs finies. Des solutions analytiques sont calculées au moyen de la méthode des perturbations. À cet effet, un programme sous le langage de calcul formel MAPLE est écrit. Dans les solutions analytiques d'ordre cinq sont obtenues dont l'exploitation de ces résultats a été réalisée en langage FORTRAN.

Un des avantages de la méthode des perturbations est la mise en évidence de la résonance harmonique. Ce phénomène est se manifeste lorsqu'il y a un accrochage de phase entre le fondamental et un harmonique de mode (m,n). Nous avons obtenu la relation de résonance harmonique qui représente une généralisation des cas particuliers existants dans la littérature. Nous avons montré que le profil des ondes au voisinage d'une résonance est imposé par le mode (m,n) inhérent à cette résonance.

Enfin, l'influence de courant uniforme et de vorticité sur les caractéristiques de l'onde ont été étudiée.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Annexe

$$a_{2,2} = \left(-3\,\lambda^2\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1^2\,\beta_2\,d_2^2 + 3\,U^2\,\mu\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1^2\,\beta_2 - 6\,U\,\mu\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1^2\,\beta_2\,\omega_0 + 6\,\lambda\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1^2\,\beta_2\,d_2\,\omega_0 + 3\,\mu\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1^2\,\beta_2\,\omega_0^2 + \lambda^2\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1^2\,\beta_2 - 2\,\lambda^2\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1^2\,d_2 - 2\,\lambda^2\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1\,\beta_2\,d_2 + 4\,\lambda^2\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1\,d_2^2 + \lambda^2\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_2\,d_2^2 - 3\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1^2\,\beta_2\,\omega_0^2 - 4\,U^2\,\mu\,\alpha_1\,\beta_1^2\,\beta_2 - U^2\,\mu\,\alpha_2\,\beta_1^2\,\beta_2 + 8\,U\,\mu\,\alpha_1\,\beta_1^2\,\beta_2\,\omega_0 + 2\,U\,\mu\,\alpha_2\,\beta_1^2\,\beta_2\,\omega_0 + 2\,\lambda\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1^2\,\omega_0 + 2\,\lambda\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1\,\beta_2\,\omega_0 - 8\,\lambda\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1\,d_2\,\omega_0 - 2\,\lambda\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_2\,d_2\,\omega_0 - 4\,\mu\,\alpha_1\,\beta_1^2\,\beta_2\,\omega_0^2 - \mu\,\alpha_2\,\beta_1^2\,\beta_2\,\omega_0^2 + 4\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1\,\omega_0^2 + \alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_2\,\omega_0^2\right) \Big/ \left(4\,\beta_1^2\,\alpha_1^2\left(-\lambda^2\,\alpha_2\,\beta_2\,d_2 + 2\,\lambda^2\,\alpha_2\,d_2^2 + 2\,U^2\,\mu\,\beta_2 - 4\,U\,\mu\,\beta_2\,\omega_0 - 4\,\kappa\,\mu\,\alpha_2\,\beta_2 + \lambda\,\alpha_2\,\beta_2\,\omega_0 - 4\,\lambda\,\alpha_2\,d_2\,\omega_0 + 2\,\mu\,\beta_2\,\omega_0^2 + 4\,\kappa\,\alpha_2\,\beta_2 + \mu\,\alpha_2\,\beta_2 + 2\,\alpha_2\,\omega_0^2 - \alpha_2\,\beta_2\right)\right)$$

$$b_{2,2} = \left(-3\,U\,\lambda^2\,\alpha_1^2\,\beta_1^2\,\beta_2\,d_2^2 + 3\,\lambda^2\,\alpha_1^2\,\beta_1^2\,\beta_2\,d_2^2\,\omega_0 + 3\,U^3\,\mu\,\alpha_1^2\,\beta_1^2\,\beta_2 - 9\,U^2\,\mu\,\alpha_1^2\,\beta_1^2\,\beta_2\,\omega_0 + 6\,U\,\lambda\,\alpha_1^2\,\beta_1^2\,\beta_2\,d_2\,\omega_0 + 9\,U\,\mu\,\alpha_1^2\,\beta_1^2\,\beta_2\,\omega_0^2 - 6\,\lambda\,\alpha_1^2\,\beta_1^2\,\beta_2\,d_2\,\omega_0^2 - 3\,\mu\,\alpha_1^2\,\beta_1^2\,\beta_2\,\omega_0^3 + U\,\lambda^2\,\alpha_1^2\,\beta_1^2\,\beta_2 - 2\,U\,\lambda^2\,\alpha_1^2\,\beta_1^2\,d_2 - 2\,U\,\lambda^2\,\alpha_1^2\,\beta_1\,\beta_2\,d_2 + 4\,U\,\lambda^2\,\alpha_1^2\,\beta_1\,d_2^2 + U\,\lambda^2\,\alpha_1^2\,\beta_2\,d_2^2 - 2\,U\,\lambda^2\,\alpha_1\,\beta_1^2\,\beta_2\,d_2 + 4\,U\,\lambda^2\,\alpha_1\,\beta_1^2\,d_2^2 - 3\,U\,\alpha_1^2\,\beta_1^2\,\beta_2\,\omega_0^2 - \lambda^2\,\alpha_1^2\,\beta_1^2\,\beta_2\,\omega_0 + 2\,\lambda^2\,\alpha_1^2\,\beta_1^2\,d_2\,\omega_0 + 2\,\lambda^2\,\alpha_1^2\,\beta_1\,\beta_2\,d_2\,\omega_0 - 4\,\lambda^2\,\alpha_1^2\,\beta_1\,d_2^2\,\omega_0 - \lambda^2\,\alpha_1^2\,\beta_2\,d_2^2\,\omega_0 + 2\,\lambda^2\,\alpha_1\,\beta_1^2\,\beta_2\,d_2\,\omega_0 - 4\,\lambda^2\,\alpha_1\,\beta_1^2\,d_2^2\,\omega_0 + 3\,\alpha_1^2\,\beta_1^2\,\beta_2\,\omega_0^3 - U^3\,\mu\,\beta_1^2\,\beta_2 + 3\,U^2\,\mu\,\beta_1^2\,\beta_2\,\omega_0 - 8\,U\,\kappa\,\mu\,\alpha_1\,\beta_1^2\,\beta_2 + 2\,U\,\lambda\,\alpha_1^2\,\beta_1^2\,\omega_0 + 2\,U\,\lambda\,\alpha_1^2\,\beta_1\,\beta_2\,\omega_0 - 8\,U\,\lambda\,\alpha_1^2\,\beta_1\,d_2\,\omega_0 - 2\,U\,\lambda\,\alpha_1^2\,\beta_2\,d_2\,\omega_0 + 2\,U\,\lambda\,\alpha_1\,\beta_1^2\,\beta_2\,\omega_0 - 8\,U\,\lambda\,\alpha_1\,\beta_1^2\,d_2\,\omega_0 - 3\,U\,\mu\,\beta_1^2\,\beta_2\,\omega_0^2 + 8\,\kappa\,\mu\,\alpha_1\,\beta_1^2\,\beta_2\,\omega_0 - 2\,\lambda\,\alpha_1^2\,\beta_1^2\,\omega_0^2 - 2\,\lambda\,\alpha_1^2\,\beta_1\,\beta_2\,\omega_0^2 + 8\,\lambda\,\alpha_1^2\,\beta_1\,d_2\,\omega_0^2 + 2\,\lambda\,\alpha_1^2\,\beta_2\,d_2\,\omega_0^2 - 2\,\lambda\,\alpha_1\,\beta_1^2\,\beta_2\,\omega_0^2 + 8\,\lambda\,\alpha_1\,\beta_1^2\,d_2\,\omega_0^2 + \mu\,\beta_1^2\,\beta_2\,\omega_0^3 + 8\,U\,\kappa\,\alpha_1\,\beta_1^2\,\beta_2 + 2\,U\,\mu\,\alpha_1\,\beta_1^2\,\beta_2 + 4\,U\,\alpha_1^2\,\beta_1\,\omega_0^2 + U\,\alpha_1^2\,\beta_2\,\omega_0^2 + 4\,U\,\alpha_1\,\beta_1^2\,\omega_0^2 - 8\,\kappa\,\alpha_1\,\beta_1^2\,\beta_2\,\omega_0 - 2\,\mu\,\alpha_1\,\beta_1^2\,\beta_2\,\omega_0 - 4\,\alpha_1^2\,\beta_1\,\omega_0^3 - \alpha_1^2\,\beta_2\,\omega_0^3 - 4\,\alpha_1\,\beta_1^2\,\omega_0^3 - 2\,U\,\alpha_1\,\beta_1^2\,\beta_2 + 2\,\alpha_1\,\beta_1^2\,\beta_2\,\omega_0\right) \Big/ \left(4\,\alpha_1^2\,\beta_1^2\left(-\lambda^2\,\alpha_2\,\beta_2\,d_2 + 2\,\lambda^2\,\alpha_2\,d_2^2 + 2\,U^2\,\mu\,\beta_2 - 4\,U\,\mu\,\beta_2\,\omega_0 - 4\,\kappa\,\mu\,\alpha_2\,\beta_2 + \lambda\,\alpha_2\,\beta_2\,\omega_0 - 4\,\lambda\,\alpha_2\,d_2\,\omega_0 + 2\,\mu\,\beta_2\,\omega_0^2 + 4\,\kappa\,\alpha_2\,\beta_2 + \mu\,\alpha_2\,\beta_2 + 2\,\alpha_2\,\omega_0^2 - \alpha_2\,\beta_2\right)\right)$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$c_{2,2} = -\Big(-3\,\lambda^3\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1^2\,d_2^3 + 3\,U^2\,\lambda\,\mu\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1^2\,d_2 - 6\,U\,\lambda\,\mu\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1^2\,d_2\,\omega_0 + 9\,\lambda^2\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1^2\,d_2^2\,\omega_0 + 3\,\lambda\,\mu\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1^2\,d_2\,\omega_0^2 - 3\,U^2\,\mu\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1^2\,\omega_0 + 6\,U\,\mu\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1^2\,\omega_0^2 + \lambda^3\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,d_2^3 - 9\,\lambda\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1^2\,d_2\,\omega_0^2 - 3\,\mu\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1^2\,\omega_0^3 + 2\,U^2\,\lambda\,\mu\,\alpha_1^2\,\beta_1^2 - 4\,U^2\,\lambda\,\mu\,\alpha_1^2\,\beta_1\,d_2 - 4\,U^2\,\lambda\,\mu\,\alpha_1\,\beta_1^2\,d_2 - U^2\,\lambda\,\mu\,\alpha_2\,\beta_1^2\,d_2 - 4\,U\,\lambda\,\mu\,\alpha_1^2\,\beta_1^2\,\omega_0 + 8\,U\,\lambda\,\mu\,\alpha_1^2\,\beta_1\,d_2\,\omega_0 + 8\,U\,\lambda\,\mu\,\alpha_1\,\beta_1^2\,d_2\,\omega_0 + 2\,U\,\lambda\,\mu\,\alpha_2\,\beta_1^2\,d_2\,\omega_0 - 4\,\kappa\,\lambda\,\mu\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1^2 + 8\,\kappa\,\lambda\,\mu\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1\,d_2 - 3\,\lambda^2\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,d_2^2\,\omega_0 + 2\,\lambda\,\mu\,\alpha_1^2\,\beta_1^2\,\omega_0^2 - 4\,\lambda\,\mu\,\alpha_1^2\,\beta_1\,d_2\,\omega_0^2 - 4\,\lambda\,\mu\,\alpha_1\,\beta_1^2\,d_2\,\omega_0^2 - \lambda\,\mu\,\alpha_2\,\beta_1^2\,d_2\,\omega_0^2 + 3\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1^2\,\omega_0^3 + 4\,U^2\,\mu\,\alpha_1^2\,\beta_1\,\omega_0 + 4\,U^2\,\mu\,\alpha_1\,\beta_1^2\,\omega_0 + U^2\,\mu\,\alpha_2\,\beta_1^2\,\omega_0 - 8\,U\,\mu\,\alpha_1^2\,\beta_1\,\omega_0^2 - 8\,U\,\mu\,\alpha_1\,\beta_1^2\,\omega_0^2 - 2\,U\,\mu\,\alpha_2\,\beta_1^2\,\omega_0^2 + 4\,\kappa\,\lambda\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1^2 - 8\,\kappa\,\lambda\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1\,d_2 - 8\,\kappa\,\mu\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1\,\omega_0 + \lambda\,\mu\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1^2 - 2\,\lambda\,\mu\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1\,d_2 + 3\,\lambda\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,d_2\,\omega_0^2 + 4\,\mu\,\alpha_1^2\,\beta_1\,\omega_0^3 + 4\,\mu\,\alpha_1\,\beta_1^2\,\omega_0^3 + \mu\,\alpha_2\,\beta_1^2\,\omega_0^3 + 8\,\kappa\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1\,\omega_0 - \lambda\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1^2 + 2\,\lambda\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1\,d_2 + 2\,\mu\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1\,\omega_0 - \alpha_1^2\,\alpha_2\,\omega_0^3 - 2\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,\beta_1\,\omega_0\Big) \Big/ \Big(4\,\beta_1^2\,\alpha_1^2\,\Big(-\lambda^2\,\alpha_2\,\beta_2\,d_2 + 2\,\lambda^2\,\alpha_2\,d_2^2 + 2\,U^2\,\mu\,\beta_2 - 4\,U\,\mu\,\beta_2\,\omega_0 - 4\,\kappa\,\mu\,\alpha_2\,\beta_2 + \lambda\,\alpha_2\,\beta_2\,\omega_0 - 4\,\lambda\,\alpha_2\,d_2\,\omega_0 + 2\,\mu\,\beta_2\,\omega_0^2 + 4\,\kappa\,\alpha_2\,\beta_2 + \mu\,\alpha_2\,\beta_2 + 2\,\alpha_2\,\omega_0^2 - \alpha_2\,\beta_2\Big)\Big)$$

$$a_{3,3} = \Big(4\,U\,\mu\,a_{2,2}\,\alpha_1\,\alpha_3\,b_{1,1}\,\beta_3 + 4\,\lambda\,a_{2,2}\,\alpha_3\,\beta_1\,\beta_3\,c_{1,1}\,d_2 - 4\,\mu\,a_{2,2}\,\alpha_1\,\alpha_3\,b_{1,1}\,\beta_3\,\omega_0 + 8\,\mu\,\alpha_1\,\alpha_2\,\alpha_3\,b_{1,1}\,b_{2,2}\,\beta_3 + 16\,U\,\mu\,\alpha_2\,\alpha_3\,b_{2,2}\,\beta_3 + 16\,\lambda\,\alpha_3\,\beta_2\,\beta_3\,c_{2,2}\,d_2 - 16\,\mu\,\alpha_2\,\alpha_3\,b_{2,2}\,\beta_3\,\omega_0 - 4\,a_{2,2}\,\alpha_3\,\beta_1\,\beta_3\,c_{1,1}\,\omega_0 - 8\,\alpha_3\,\beta_1\,\beta_2\,\beta_3\,c_{1,1}\,c_{2,2} - 12\,U\,\mu\,a_{2,2}\,b_{1,1}\,\beta_3 + 3\,U\,\mu\,\alpha_1\,b_{1,1}\,\beta_3 - U\,\mu\,\alpha_3\,b_{1,1}\,\beta_3 + 4\,\lambda^2\,a_{2,2}\,\alpha_3\,\beta_3 - 12\,\lambda^2\,a_{2,2}\,\alpha_3\,d_2 + 4\,\lambda\,a_{2,2}\,\alpha_3\,\beta_3\,c_{1,1} - 12\,\lambda\,a_{2,2}\,\alpha_3\,c_{1,1}\,d_2 + 2\,\lambda\,\alpha_3\,\beta_1\,\beta_3\,c_{1,1} - 3\,\lambda\,\alpha_3\,\beta_1\,c_{1,1}\,d_2 + \lambda\,\alpha_3\,\beta_3\,c_{1,1}\,d_2 + 12\,\mu\,a_{2,2}\,b_{1,1}\,\beta_3\,\omega_0 - 3\,\mu\,\alpha_1\,b_{1,1}\,\beta_3\,\omega_0 - 8\,\mu\,\alpha_3\,b_{1,1}\,b_{2,2}\,\beta_3 + \mu\,\alpha_3\,b_{1,1}\,\beta_3\,\omega_0 - 16\,\alpha_3\,\beta_2\,\beta_3\,c_{2,2}\,\omega_0 - 24\,U\,\mu\,b_{2,2}\,\beta_3 - 3\,\kappa\,\mu\,\alpha_3\,\beta_3 + 12\,\lambda\,a_{2,2}\,\alpha_3\,\omega_0 + 8\,\lambda\,\alpha_3\,\beta_3\,c_{2,2} - 24\,\lambda\,\alpha_3\,c_{2,2}\,d_2 + 24\,\mu\,b_{2,2}\,\beta_3\,\omega_0 + 12\,a_{2,2}\,\alpha_3\,c_{1,1}\,\omega_0 + 3\,\alpha_3\,\beta_1\,c_{1,1}\,\omega_0 + 8\,\alpha_3\,\beta_3\,c_{1,1}\,c_{2,2} - \alpha_3\,\beta_3\,c_{1,1}\,\omega_0 + 3\,\kappa\,\alpha_3\,\beta_3 + 24\,\alpha_3\,c_{2,2}\,\omega_0\Big) \Big/ \Big(8\,\Big(-\lambda^2\,\alpha_3\,\beta_3\,d_2 + 3\,\lambda^2\,\alpha_3\,d_2^2 + 3\,U^2\,\mu\,\beta_3 - 6\,U\,\mu\,\beta_3\,\omega_0 + 9\,\kappa\,\mu\,\alpha_3\,\beta_3 + \lambda\,\alpha_3\,\beta_3\,\omega_0 - 6\,\lambda\,\alpha_3\,d_2\,\omega_0 + 3\,\mu\,\beta_3\,\omega_0^2 - 9\,\kappa\,\alpha_3\,\beta_3 + \mu\,\alpha_3\,\beta_3 + 3\,\alpha_3\,\omega_0^2 - \alpha_3\,\beta_3\Big)\Big)$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$
\begin{aligned}
b_{3,1} = -\Big(& -4\,U\mu\,a_{2,2}\,\alpha_1\,b_{1,1}\,\beta_1 - 4\,\lambda\,a_{2,2}\,\beta_1^2\,c_{1,1}\,d_2 + 4\,\mu\,a_{2,2}\,\alpha_1\,b_{1,1}\,\beta_1\,\omega_0 \\
& + 8\,\mu\,\alpha_1\,\alpha_2\,b_{1,1}\,b_{2,2}\,\beta_1 - 8\,U\mu\,a_{3,1}\,b_{1,1}\,\beta_1 - 16\,U\mu\,\alpha_2\,b_{2,2}\,\beta_1 - 8\,\lambda^2\,a_{3,1}\,\beta_1\,d_2 \\
& + 8\,\lambda^2\,a_{3,1}\,d_2^2 - 16\,\lambda\,\beta_1\,\beta_2\,c_{2,2}\,d_2 - 4\,\mu\,a_{2,2}\,b_{1,1}^2\,\beta_1 + 8\,\mu\,a_{3,1}\,b_{1,1}\,\beta_1\,\omega_0 \\
& - 5\,\mu\,\alpha_1\,b_{1,1}^2\,\beta_1 + 16\,\mu\,\alpha_2\,b_{2,2}\,\beta_1\,\omega_0 + 4\,a_{2,2}\,\beta_1^2\,c_{1,1}\,\omega_0 - 8\,\beta_1^2\,\beta_2\,c_{1,1}\,c_{2,2} \\
& + 8\,U\lambda\,a_{3,1}\,\beta_1 - 8\,U\lambda\,a_{3,1}\,d_2 + 3\,U\mu\,b_{1,1}\,\beta_1 + 8\,U\,a_{3,1}\,\beta_1\,c_{1,1} + 8\,\kappa\mu\,a_{3,1}\,\beta_1 \\
& - 4\,\lambda^2\,a_{2,2}\,\beta_1 + 4\,\lambda^2\,a_{2,2}\,d_2 + 4\,\lambda\,a_{2,2}\,b_{1,1}\,\beta_1 - 4\,\lambda\,a_{2,2}\,b_{1,1}\,d_2 \\
& - 4\,\lambda\,a_{2,2}\,\beta_1\,c_{1,1} + 4\,\lambda\,a_{2,2}\,c_{1,1}\,d_2 - 8\,\lambda\,a_{3,1}\,d_2\,\omega_0 - 3\,\lambda\,\alpha_1\,b_{1,1}\,\beta_1 \\
& + 3\,\lambda\,\alpha_1\,b_{1,1}\,d_2 - 6\,\lambda\,\beta_1^2\,c_{1,1} - 3\,\mu\,b_{1,1}\,\beta_1\,\omega_0 + 4\,a_{2,2}\,b_{1,1}\,\beta_1\,c_{1,1} \\
& - 8\,a_{3,1}\,\beta_1\,c_{1,1}\,\omega_0 - 3\,\alpha_1\,b_{1,1}\,\beta_1\,c_{1,1} - 8\,\beta_1^2\,c_{1,1}^2 + 16\,\beta_1\,\beta_2\,c_{2,2}\,\omega_0 \\
& + 8\,U\,a_{3,1}\,\omega_0 - 3\,\kappa\mu\,\beta_1 - 8\,\kappa\,a_{3,1}\,\beta_1 - 4\,\lambda\,a_{2,2}\,\omega_0 + 8\,\lambda\,b_{2,2}\,\beta_1 - 8\,\lambda\,b_{2,2}\,d_2 \\
& - 8\,\lambda\,\beta_1\,c_{2,2} + 8\,\lambda\,c_{2,2}\,d_2 + 8\,\mu\,a_{3,1}\,\beta_1 + 4\,a_{2,2}\,b_{1,1}\,\omega_0 - 4\,a_{2,2}\,c_{1,1}\,\omega_0 \\
& - 3\,\alpha_1\,b_{1,1}\,\omega_0 + 8\,b_{2,2}\,\beta_1\,c_{1,1} - 8\,\beta_1\,c_{1,1}\,c_{2,2} + 3\,\kappa\,\beta_1 - 8\,a_{3,1}\,\beta_1 + 8\,b_{2,2}\,\omega_0 \\
& - 8\,c_{2,2}\,\omega_0\Big) \Big/ \Big(8\,\big(\mu\,\alpha_1\,b_{1,1}\,\beta_1 + U\mu\,\beta_1 - \lambda\,\alpha_1\,\beta_1 + \lambda\,\alpha_1\,d_2 - \mu\,\beta_1\,\omega_0 \\
& - \alpha_1\,\beta_1\,c_{1,1} - \alpha_1\,\omega_0\big)\Big)
\end{aligned}
$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$
\begin{aligned}
b_{3,3} = \Big(& 4\,U^2\,\mu\,a_{2,2}\,\alpha_1\,b_{1,1}\,\beta_3 + 4\,U\,\lambda\,a_{2,2}\,\beta_1\,\beta_3\,c_{1,1}\,d_2 - 8\,U\,\mu\,a_{2,2}\,\alpha_1\,b_{1,1}\,\beta_3\,\omega_0 \\
& + 8\,U\,\mu\,\alpha_1\,\alpha_2\,b_{1,1}\,b_{2,2}\,\beta_3 - 4\,\lambda\,a_{2,2}\,\beta_1\,\beta_3\,c_{1,1}\,d_2\,\omega_0 + 4\,\mu\,a_{2,2}\,\alpha_1\,b_{1,1}\,\beta_3\,\omega_0^2 \\
& - 8\,\mu\,\alpha_1\,\alpha_2\,b_{1,1}\,b_{2,2}\,\beta_3\,\omega_0 + 16\,U^2\,\mu\,\alpha_2\,b_{2,2}\,\beta_3 + 16\,U\,\lambda\,\beta_2\,\beta_3\,c_{2,2}\,d_2 \\
& - 32\,U\,\mu\,\alpha_2\,b_{2,2}\,\beta_3\,\omega_0 - 4\,U\,a_{2,2}\,\beta_1\,\beta_3\,c_{1,1}\,\omega_0 - 8\,U\,\beta_1\,\beta_2\,\beta_3\,c_{1,1}\,c_{2,2} \\
& - 4\,\lambda^2\,a_{2,2}\,b_{1,1}\,\beta_3\,d_2 + 12\,\lambda^2\,a_{2,2}\,b_{1,1}\,d_2^2 + \lambda^2\,\alpha_1\,b_{1,1}\,\beta_3\,d_2 - 3\,\lambda^2\,\alpha_1\,b_{1,1}\,d_2^2 \\
& - 16\,\lambda\,\beta_2\,\beta_3\,c_{2,2}\,d_2\,\omega_0 + 16\,\mu\,\alpha_2\,b_{2,2}\,\beta_3\,\omega_0^2 + 4\,a_{2,2}\,\beta_1\,\beta_3\,c_{1,1}\,\omega_0^2 \\
& + 8\,\beta_1\,\beta_2\,\beta_3\,c_{1,1}\,c_{2,2}\,\omega_0 - U^2\,\mu\,b_{1,1}\,\beta_3 + 4\,U\,\lambda^2\,a_{2,2}\,\beta_3 - 12\,U\,\lambda^2\,a_{2,2}\,d_2 \\
& + 4\,U\,\lambda\,a_{2,2}\,\beta_3\,c_{1,1} - 12\,U\,\lambda\,a_{2,2}\,c_{1,1}\,d_2 + 2\,U\,\lambda\,\beta_1\,\beta_3\,c_{1,1} - 3\,U\,\lambda\,\beta_1\,c_{1,1}\,d_2 \\
& + U\,\lambda\,\beta_3\,c_{1,1}\,d_2 - 8\,U\,\mu\,b_{1,1}\,b_{2,2}\,\beta_3 + 2\,U\,\mu\,b_{1,1}\,\beta_3\,\omega_0 - 16\,U\,\beta_2\,\beta_3\,c_{2,2}\,\omega_0 \\
& + 36\,\kappa\,\mu\,a_{2,2}\,b_{1,1}\,\beta_3 - 9\,\kappa\,\mu\,\alpha_1\,b_{1,1}\,\beta_3 - 4\,\lambda^2\,a_{2,2}\,\beta_3\,\omega_0 + 12\,\lambda^2\,a_{2,2}\,d_2\,\omega_0 \\
& - 8\,\lambda^2\,b_{2,2}\,\beta_3\,d_2 + 24\,\lambda^2\,b_{2,2}\,d_2^2 + 4\,\lambda\,a_{2,2}\,b_{1,1}\,\beta_3\,\omega_0 - 24\,\lambda\,a_{2,2}\,b_{1,1}\,d_2\,\omega_0 \\
& - 4\,\lambda\,a_{2,2}\,\beta_3\,c_{1,1}\,\omega_0 + 12\,\lambda\,a_{2,2}\,c_{1,1}\,d_2\,\omega_0 - \lambda\,\alpha_1\,b_{1,1}\,\beta_3\,\omega_0 + 6\,\lambda\,\alpha_1\,b_{1,1}\,d_2\,\omega_0 \\
& - 2\,\lambda\,\beta_1\,\beta_3\,c_{1,1}\,\omega_0 + 3\,\lambda\,\beta_1\,c_{1,1}\,d_2\,\omega_0 - \lambda\,\beta_3\,c_{1,1}\,d_2\,\omega_0 + 8\,\mu\,b_{1,1}\,b_{2,2}\,\beta_3\,\omega_0 \\
& - \mu\,b_{1,1}\,\beta_3\,\omega_0^2 + 16\,\beta_2\,\beta_3\,c_{2,2}\,\omega_0^2 - 3\,U\,\kappa\,\mu\,\beta_3 + 12\,U\,\lambda\,a_{2,2}\,\omega_0 + 8\,U\,\lambda\,\beta_3\,c_{2,2} \\
& - 24\,U\,\lambda\,c_{2,2}\,d_2 + 12\,U\,a_{2,2}\,c_{1,1}\,\omega_0 + 3\,U\,\beta_1\,c_{1,1}\,\omega_0 + 8\,U\,\beta_3\,c_{1,1}\,c_{2,2} \\
& - U\,\beta_3\,c_{1,1}\,\omega_0 + 72\,\kappa\,\mu\,b_{2,2}\,\beta_3 + 3\,\kappa\,\mu\,\beta_3\,\omega_0 - 36\,\kappa\,a_{2,2}\,b_{1,1}\,\beta_3 + 9\,\kappa\,\alpha_1\,b_{1,1}\,\beta_3 \\
& - 12\,\lambda\,a_{2,2}\,\omega_0^2 + 8\,\lambda\,b_{2,2}\,\beta_3\,\omega_0 - 48\,\lambda\,b_{2,2}\,d_2\,\omega_0 - 8\,\lambda\,\beta_3\,c_{2,2}\,\omega_0 \\
& + 24\,\lambda\,c_{2,2}\,d_2\,\omega_0 + 4\,\mu\,a_{2,2}\,b_{1,1}\,\beta_3 - \mu\,\alpha_1\,b_{1,1}\,\beta_3 + 12\,a_{2,2}\,b_{1,1}\,\omega_0^2 \\
& - 12\,a_{2,2}\,c_{1,1}\,\omega_0^2 - 3\,\alpha_1\,b_{1,1}\,\omega_0^2 - 3\,\beta_1\,c_{1,1}\,\omega_0^2 - 8\,\beta_3\,c_{1,1}\,c_{2,2}\,\omega_0 + \beta_3\,c_{1,1}\,\omega_0^2 \\
& + 3\,U\,\kappa\,\beta_3 + 24\,U\,c_{2,2}\,\omega_0 - 72\,\kappa\,b_{2,2}\,\beta_3 - 3\,\kappa\,\beta_3\,\omega_0 + 8\,\mu\,b_{2,2}\,\beta_3 \\
& - 4\,a_{2,2}\,b_{1,1}\,\beta_3 + \alpha_1\,b_{1,1}\,\beta_3 + 24\,b_{2,2}\,\omega_0^2 - 24\,c_{2,2}\,\omega_0^2 - 8\,b_{2,2}\,\beta_3 \Big) \Big/ \Big(8\,\big(\\
& -\lambda^2\,\alpha_3\,\beta_3\,d_2 + 3\,\lambda^2\,\alpha_3\,d_2^2 + 3\,U^2\,\mu\,\beta_3 - 6\,U\,\mu\,\beta_3\,\omega_0 + 9\,\kappa\,\mu\,\alpha_3\,\beta_3 + \lambda\,\alpha_3\,\beta_3\,\omega_0 \\
& - 6\,\lambda\,\alpha_3\,d_2\,\omega_0 + 3\,\mu\,\beta_3\,\omega_0^2 - 9\,\kappa\,\alpha_3\,\beta_3 + \mu\,\alpha_3\,\beta_3 + 3\,\alpha_3\,\omega_0^2 - \alpha_3\,\beta_3 \big) \Big)
\end{aligned}
$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

$$
\begin{aligned}
c_{3,1} = \Big(& -4\,U\mu\,a_{2,2}\,\alpha_1^2\,b_{1,1} - 8\,\lambda\mu\,a_{3,1}\,\alpha_1\,b_{1,1}\,d_2 - 4\,\lambda\,a_{2,2}\,\alpha_1\,\beta_1\,c_{1,1}\,d_2 + 4\,\mu\,a_{2,2} \\
& \alpha_1^2\,b_{1,1}\,\omega_0 + 8\,\mu\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,b_{1,1}\,b_{2,2} - 8\,U\lambda\mu\,a_{3,1}\,d_2 - 16\,U\mu\,\alpha_1\,\alpha_2\,b_{2,2} \\
& - 4\,\lambda\mu\,a_{2,2}\,\alpha_1\,b_{1,1} + 8\,\lambda\mu\,a_{3,1}\,d_2\,\omega_0 + 8\,\lambda\,a_{3,1}\,\alpha_1\,c_{1,1}\,d_2 - 16\,\lambda\,\alpha_1\,\beta_2\,c_{2,2}\,d_2 \\
& - 4\,\mu\,a_{2,2}\,\alpha_1\,b_{1,1}\,c_{1,1} + 8\,\mu\,a_{3,1}\,\alpha_1\,b_{1,1}\,\omega_0 - 8\,\mu\,\alpha_1^2\,b_{1,1}^2 + 16\,\mu\,\alpha_1\,\alpha_2\,b_{2,2}\,\omega_0 \\
& - 3\,\mu\,\alpha_1\,b_{1,1}\,\beta_1\,c_{1,1} + 4\,a_{2,2}\,\alpha_1\,\beta_1\,c_{1,1}\,\omega_0 - 8\,\alpha_1\,\beta_1\,\beta_2\,c_{1,1}\,c_{2,2} + 8\,U^2\,\mu\,a_{3,1} \\
& - 4\,U\lambda\mu\,a_{2,2} + 4\,U\mu\,a_{2,2}\,b_{1,1} - 4\,U\mu\,a_{2,2}\,c_{1,1} - 8\,U\mu\,a_{3,1}\,\omega_0 - 3\,U\mu\,\beta_1\,c_{1,1} \\
& + 8\,\kappa\mu\,a_{3,1}\,\alpha_1 + 4\,\lambda\mu\,a_{2,2}\,\omega_0 + 4\,\lambda\,a_{2,2}\,\alpha_1\,c_{1,1} - 3\,\lambda\,\alpha_1\,\beta_1\,c_{1,1} - 3\,\lambda\,\alpha_1\,c_{1,1}\,d_2 \\
& - 4\,\mu\,a_{2,2}\,b_{1,1}\,\omega_0 + 4\,\mu\,a_{2,2}\,c_{1,1}\,\omega_0 + 8\,\mu\,\alpha_1\,b_{1,1}\,b_{2,2} - 8\,\mu\,\alpha_1\,b_{1,1}\,c_{2,2} \\
& + 3\,\mu\,\beta_1\,c_{1,1}\,\omega_0 + 4\,a_{2,2}\,\alpha_1\,c_{1,1}^2 - 8\,a_{3,1}\,\alpha_1\,c_{1,1}\,\omega_0 - 5\,\alpha_1\,\beta_1\,c_{1,1}^2 \\
& + 16\,\alpha_1\,\beta_2\,c_{2,2}\,\omega_0 + 8\,U\mu\,b_{2,2} - 8\,U\mu\,c_{2,2} - 3\,\kappa\mu\,\alpha_1 - 8\,\kappa\,a_{3,1}\,\alpha_1 \\
& + 8\,\mu\,a_{3,1}\,\alpha_1 - 8\,\mu\,b_{2,2}\,\omega_0 + 8\,\mu\,c_{2,2}\,\omega_0 + 3\,\alpha_1\,c_{1,1}\,\omega_0 + 3\,\kappa\,\alpha_1 - 8\,a_{3,1}\,\alpha_1 \Big) \Big/ \\
& \Big(8\,\big(\mu\,\alpha_1\,b_{1,1}\,\beta_1 + U\mu\,\beta_1 - \lambda\,\alpha_1\,\beta_1 + \lambda\,\alpha_1\,d_2 - \mu\,\beta_1\,\omega_0 - \alpha_1\,\beta_1\,c_{1,1} - \alpha_1\,\omega_0 \big) \Big)
\end{aligned}
$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$
\begin{aligned}
c_{3,3} = -\Big(& 4\,U\lambda\mu\,a_{2,2}\,\alpha_1\,\alpha_3\,b_{1,1}\,d_2 + 4\,\lambda^2\,a_{2,2}\,\alpha_3\,\beta_1\,c_{1,1}\,d_2^2 \\
& - 4\,\lambda\mu\,a_{2,2}\,\alpha_1\,\alpha_3\,b_{1,1}\,d_2\,\omega_0 + 8\,\lambda\mu\,\alpha_1\,\alpha_2\,\alpha_3\,b_{1,1}\,b_{2,2}\,d_2 \\
& + 16\,U\lambda\mu\,\alpha_2\,\alpha_3\,b_{2,2}\,d_2 - 4\,U\mu\,a_{2,2}\,\alpha_1\,\alpha_3\,b_{1,1}\,\omega_0 + 16\,\lambda^2\,\alpha_3\,\beta_2\,c_{2,2}\,d_2^2 \\
& - 16\,\lambda\mu\,\alpha_2\,\alpha_3\,b_{2,2}\,d_2\,\omega_0 - 8\,\lambda\,a_{2,2}\,\alpha_3\,\beta_1\,c_{1,1}\,d_2\,\omega_0 - 8\,\lambda\,\alpha_3\,\beta_1\,\beta_2\,c_{1,1}\,c_{2,2}\,d_2 \\
& + 4\,\mu\,a_{2,2}\,\alpha_1\,\alpha_3\,b_{1,1}\,\omega_0^2 - 8\,\mu\,\alpha_1\,\alpha_2\,\alpha_3\,b_{1,1}\,b_{2,2}\,\omega_0 - 12\,U\lambda\mu\,a_{2,2}\,b_{1,1}\,d_2 \\
& + 3\,U\lambda\mu\,\alpha_1\,b_{1,1}\,d_2 - U\lambda\mu\,\alpha_3\,b_{1,1}\,d_2 - 16\,U\mu\,\alpha_2\,\alpha_3\,b_{2,2}\,\omega_0 + \lambda^2\,\alpha_3\,\beta_1\,c_{1,1}\,d_2 \\
& + \lambda^2\,\alpha_3\,c_{1,1}\,d_2^2 + 12\,\lambda\mu\,a_{2,2}\,b_{1,1}\,d_2\,\omega_0 - 3\,\lambda\mu\,\alpha_1\,b_{1,1}\,d_2\,\omega_0 \\
& - 8\,\lambda\mu\,\alpha_3\,b_{1,1}\,b_{2,2}\,d_2 + \lambda\mu\,\alpha_3\,b_{1,1}\,d_2\,\omega_0 - 32\,\lambda\,\alpha_3\,\beta_2\,c_{2,2}\,d_2\,\omega_0 \\
& + 16\,\mu\,\alpha_2\,\alpha_3\,b_{2,2}\,\omega_0^2 + 4\,a_{2,2}\,\alpha_3\,\beta_1\,c_{1,1}\,\omega_0^2 + 8\,\alpha_3\,\beta_1\,\beta_2\,c_{1,1}\,c_{2,2}\,\omega_0 \\
& + 12\,U^2\lambda\mu\,a_{2,2} + 12\,U^2\mu\,a_{2,2}\,c_{1,1} + 3\,U^2\mu\,\beta_1\,c_{1,1} - 24\,U\lambda\mu\,a_{2,2}\,\omega_0 \\
& - 24\,U\lambda\mu\,b_{2,2}\,d_2 + 12\,U\mu\,a_{2,2}\,b_{1,1}\,\omega_0 - 24\,U\mu\,a_{2,2}\,c_{1,1}\,\omega_0 - 3\,U\mu\,\alpha_1\,b_{1,1}\,\omega_0 \\
& + U\mu\,\alpha_3\,b_{1,1}\,\omega_0 - 6\,U\mu\,\beta_1\,c_{1,1}\,\omega_0 + 36\,\kappa\lambda\mu\,a_{2,2}\,\alpha_3 - 3\,\kappa\lambda\mu\,\alpha_3\,d_2 \\
& + 36\,\kappa\mu\,a_{2,2}\,\alpha_3\,c_{1,1} + 9\,\kappa\mu\,\alpha_3\,\beta_1\,c_{1,1} + 12\,\lambda\mu\,a_{2,2}\,\omega_0^2 + 24\,\lambda\mu\,b_{2,2}\,d_2\,\omega_0 \\
& - \lambda\,\alpha_3\,\beta_1\,c_{1,1}\,\omega_0 + 8\,\lambda\,\alpha_3\,c_{1,1}\,c_{2,2}\,d_2 - 2\,\lambda\,\alpha_3\,c_{1,1}\,d_2\,\omega_0 - 12\,\mu\,a_{2,2}\,b_{1,1}\,\omega_0^2 \\
& + 12\,\mu\,a_{2,2}\,c_{1,1}\,\omega_0^2 + 3\,\mu\,\alpha_1\,b_{1,1}\,\omega_0^2 + 8\,\mu\,\alpha_3\,b_{1,1}\,b_{2,2}\,\omega_0 - \mu\,\alpha_3\,b_{1,1}\,\omega_0^2 \\
& + 3\,\mu\,\beta_1\,c_{1,1}\,\omega_0^2 + 16\,\alpha_3\,\beta_2\,c_{2,2}\,\omega_0^2 + 24\,U^2\mu\,c_{2,2} + 24\,U\mu\,b_{2,2}\,\omega_0 \\
& - 48\,U\mu\,c_{2,2}\,\omega_0 - 36\,\kappa\lambda\,a_{2,2}\,\alpha_3 + 3\,\kappa\lambda\,\alpha_3\,d_2 + 72\,\kappa\mu\,\alpha_3\,c_{2,2} + 3\,\kappa\mu\,\alpha_3\,\omega_0 \\
& - 36\,\kappa\,a_{2,2}\,\alpha_3\,c_{1,1} - 9\,\kappa\,\alpha_3\,\beta_1\,c_{1,1} + 4\,\lambda\mu\,a_{2,2}\,\alpha_3 + 4\,\mu\,a_{2,2}\,\alpha_3\,c_{1,1} \\
& + \mu\,\alpha_3\,\beta_1\,c_{1,1} - 24\,\mu\,b_{2,2}\,\omega_0^2 + 24\,\mu\,c_{2,2}\,\omega_0^2 - 8\,\alpha_3\,c_{1,1}\,c_{2,2}\,\omega_0 + \alpha_3\,c_{1,1}\,\omega_0^2 \\
& - 72\,\kappa\,\alpha_3\,c_{2,2} - 3\,\kappa\,\alpha_3\,\omega_0 - 4\,\lambda\,a_{2,2}\,\alpha_3 + 8\,\mu\,\alpha_3\,c_{2,2} - 4\,a_{2,2}\,\alpha_3\,c_{1,1} \\
& - \alpha_3\,\beta_1\,c_{1,1} - 8\,\alpha_3\,c_{2,2}\Big) \Big/ \Big(8\,\Big(-\lambda^2\,\alpha_3\,\beta_3\,d_2 + 3\,\lambda^2\,\alpha_3\,d_2^2 + 3\,U^2\mu\,\beta_3 \\
& - 6\,U\mu\,\beta_3\,\omega_0 + 9\,\kappa\mu\,\alpha_3\,\beta_3 + \lambda\,\alpha_3\,\beta_3\,\omega_0 - 6\,\lambda\,\alpha_3\,d_2\,\omega_0 + 3\,\mu\,\beta_3\,\omega_0^2 - 9\,\kappa\,\alpha_3\,\beta_3 \\
& + \mu\,\alpha_3\,\beta_3 + 3\,\alpha_3\,\omega_0^2 - \alpha_3\,\beta_3\Big)\Big)
\end{aligned}
$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$\omega_2 = \Big(-4\,U\mu\,a_{2,2}\,\alpha_1^2\,b_{1,1}\,\beta_1 - 4\,\lambda\,a_{2,2}\,\alpha_1\,\beta_1^2\,c_{1,1}\,d_2 + 4\,\mu\,a_{2,2}\,\alpha_1^2\,b_{1,1}\,\beta_1\,\omega_0 + 8\,\mu\,\alpha_1^2\,\alpha_2\,b_{1,1}\,b_{2,2}\,\beta_1 - 16\,U\mu\,\alpha_1\,\alpha_2\,b_{2,2}\,\beta_1 - 8\,\lambda^2\,a_{3,1}\,\alpha_1\,\beta_1\,d_2 + 8\,\lambda^2\,a_{3,1}\,\alpha_1\,d_2^2 - 16\,\lambda\,\alpha_1\,\beta_1\,\beta_2\,c_{2,2}\,d_2 - 8\,\mu\,\alpha_1^2\,b_{1,1}^2\,\beta_1 + 16\,\mu\,\alpha_1\,\alpha_2\,b_{2,2}\,\beta_1\,\omega_0 + 4\,a_{2,2}\,\alpha_1\,\beta_1^2\,c_{1,1}\,\omega_0 - 8\,\alpha_1\,\beta_1^2\,\beta_2\,c_{1,1}\,c_{2,2} + 8\,U^2\mu\,a_{3,1}\,\beta_1 + 4\,U\mu\,a_{2,2}\,b_{1,1}\,\beta_1 - 16\,U\mu\,a_{3,1}\,\beta_1\,\omega_0 + 8\,\kappa\mu\,a_{3,1}\,\alpha_1\,\beta_1 - 4\,\lambda^2\,a_{2,2}\,\alpha_1\,\beta_1 + 4\,\lambda^2\,a_{2,2}\,\alpha_1\,d_2 - 4\,\lambda\,a_{2,2}\,\alpha_1\,\beta_1\,c_{1,1} + 4\,\lambda\,a_{2,2}\,\alpha_1\,c_{1,1}\,d_2 + 8\,\lambda\,a_{3,1}\,\alpha_1\,\beta_1\,\omega_0 - 16\,\lambda\,a_{3,1}\,\alpha_1\,d_2\,\omega_0 - 6\,\lambda\,\alpha_1\,\beta_1^2\,c_{1,1} - 4\,\mu\,a_{2,2}\,b_{1,1}\,\beta_1\,\omega_0 + 8\,\mu\,a_{3,1}\,\beta_1\,\omega_0^2 + 8\,\mu\,\alpha_1\,b_{1,1}\,b_{2,2}\,\beta_1 - 8\,\alpha_1\,\beta_1^2\,c_{1,1}^2 + 16\,\alpha_1\,\beta_1\,\beta_2\,c_{2,2}\,\omega_0 + 8\,U\mu\,b_{2,2}\,\beta_1 - 3\,\kappa\mu\,\alpha_1\,\beta_1 - 8\,\kappa\,a_{3,1}\,\alpha_1\,\beta_1 - 4\,\lambda\,a_{2,2}\,\alpha_1\,\omega_0 - 8\,\lambda\,\alpha_1\,\beta_1\,c_{2,2} + 8\,\lambda\,\alpha_1\,c_{2,2}\,d_2 + 8\,\mu\,a_{3,1}\,\alpha_1\,\beta_1 - 8\,\mu\,b_{2,2}\,\beta_1\,\omega_0 - 4\,a_{2,2}\,\alpha_1\,c_{1,1}\,\omega_0 + 8\,a_{3,1}\,\alpha_1\,\omega_0^2 - 8\,\alpha_1\,\beta_1\,c_{1,1}\,c_{2,2} + 3\,\kappa\,\alpha_1\,\beta_1 - 8\,a_{3,1}\,\alpha_1\,\beta_1 - 8\,\alpha_1\,c_{2,2}\,\omega_0\Big) \Big/ \Big(8\,\big(\mu\,\alpha_1\,b_{1,1}\,\beta_1 + U\mu\,\beta_1 - \lambda\,\alpha_1\,\beta_1 + \lambda\,\alpha_1\,d_2 - \mu\,\beta_1\,\omega_0 - \alpha_1\,\beta_1\,c_{1,1} - \alpha_1\,\omega_0\big)\Big)$$

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

References:

Hsu H-C, Francius M, Montalvo P, Kharif C. (2016) *Gravity–capillary waves in finite depth on flows of constant vorticity.*Proc. R. Soc. A 472: 20160363. http://dx.doi.org/10.1098/rspa.2016.0363

Francius M. Kharif.C (2017*), Two-dimensional stability of finite-amplitude gravity waves on water of finite depth with constant vorticity*, J. Fluid Mech. (2017), vol. 830, pp. 631–659

Philip G . Saffmann (1982), *Finite amplitude interfacial waves in presence of a current*, applied Mathematics , califonia . Institute of technology , Califonia

I. Brevik (1996), *Magnetohydrodynamic wave-current system with constant vorticity*, Physics of Fluids (1994-present) 8, 2766 (1996); doi: 10.1063/1.869060

R. E. BADDOUR and S. SONG(1981), *ON THE INTERACTION BETWEEN WAVES AND CURRENTS*, Ocean Engng, Vol. 17, No 1/2, pp. 1-21, Printed in Great Britain..

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

A NOVEL APPROACH TOWARD THE SYNTHESIS OF 1,3,4,6-TETRA-*O*-ACETYLAZOMETHINE BASED ON *β*-*D*-GLUCOSAMINE

Hocine BOULEGHLEM
Department of Chemistry, Faculty of Science, Mohamed Boudiaf University-28000, M'sila, Algeria.
e-mail: hocine.bouleghlem@univ-msila.dz

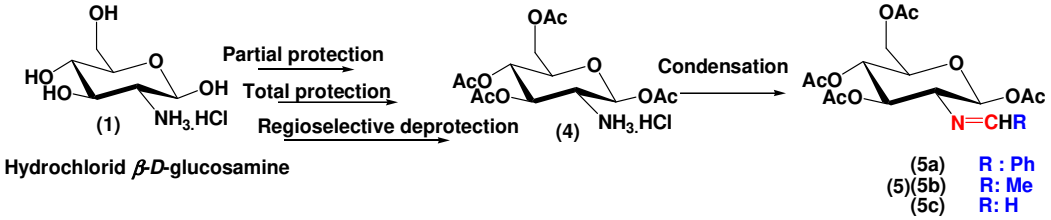
Salima ZIDANE
Department of Chemistry, Faculty of Science, Mohamed Boudiaf University-28000, M'sila, Algeria.
e-mail: salima.zidane@univ-msila.dz

Amira HAMRIT
[1]Department of Chemistry, Faculty of Science, Mohamed Boudiaf University-28000, M'sila, Algeria.
e-mail: amira.hamrit@gmail.com

Nour Eddine AOUF
Organic Chemistry Laboratory Applied (LCOA), Group of Chemistry Bioorganic. Faculty of Science, Department of Chemistry, Badji-Mokhtar University-23000, Annaba, Algeria
e-mail: aoufnoureddine@yahoo.fr

Abstract:

A novel method was developed for synthesizing a series of 1,3,4,6-tetra-*O*-acetylazomethin-*β*-*D*-glucosamine **(5)** starting from hydrochlorid *β*-*D*-glucosamine **(1)** with three different aldehydes in the presence of 15% sodium hydroxide as catalyst. In these reactions 1/1, the condensation product as half-unit ligand was obtained. The attractive features of this protocol are use of an inexpensive catalyst, operational simplicity, short reaction times, easy handling, and good yields. Mild conditions, simplicity and easier work-up are the main advantages of this method. In parallel, in this work we succeed to separate the two diastereoisomers of products obtained **(5a)** which are characterized by Visible UV and separated by crystallization to give (*E*)-isomer and (*Z*)-isomer.



Keywords: Acetylation, Aldehyde, Azomethine, Condensation, *β*-*D*-glucosamine.

Creative Commons Attribution-Non Commercial-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Introduction:

D-Glucosamine, an imino monosaccaride, is a component of chitin, a natural mucopolysaccaride (Ravi, 2000). It was discovered in 1875 by Georges Ledderhose in the laboratory of Friedrich Wöhler in Göttingen (Karolina, 2012). In 1969, German doctors reported, for the first time, the clinical use of glucosamine to treat patients with osteoarthritis (Reginster, 2012).

The therapeutic substance was then injected directly into the affected joints or administered intravenously or intramuscularly (Hoffer, 2001). Imines or azomethines are currently undergoing considerable development in therapeutic and polymer chemistry. Compounds having the structure $RN=CR_2$ ($R\neq H$) and or (R = H, hydrocarbyl) (Fig 1). Many consider the term to include the compounds RN=CRH ($R \neq H$), thus making azomethines synonymous with Schiff (Moss, 1995). (Fig.1)

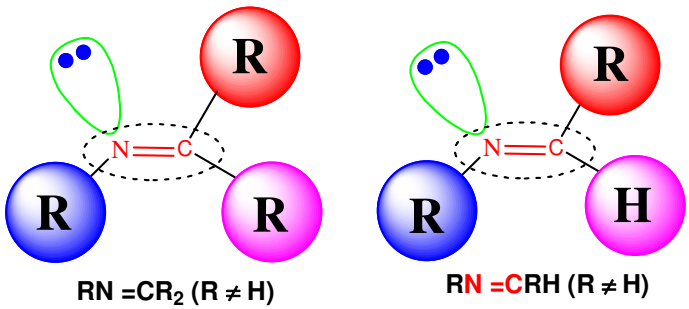


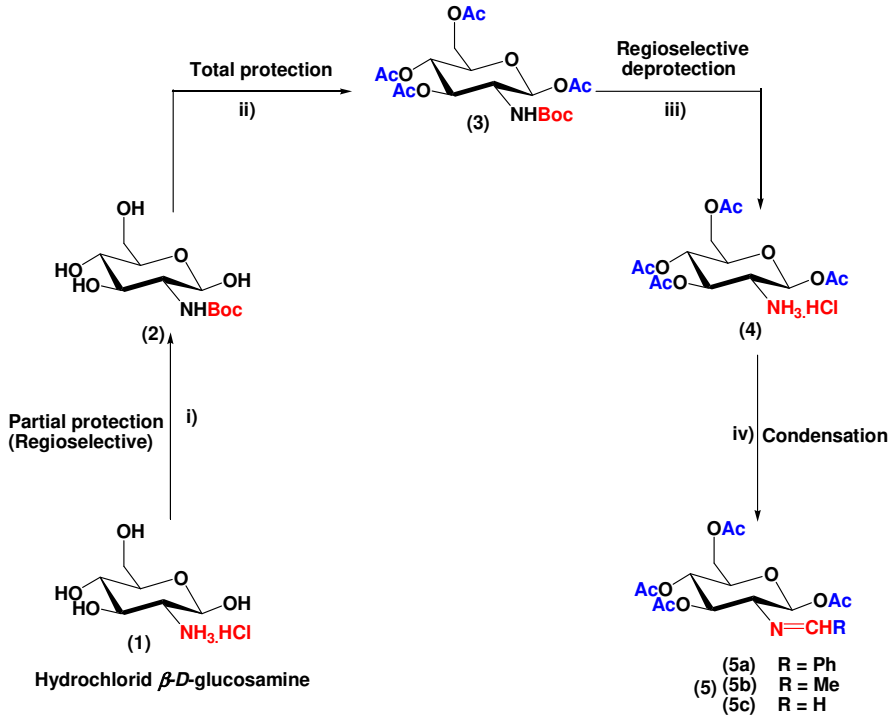
Fig 1.GENERAL STRUCTURE OF AN IMINES OR AZOMETHINES (SCHIFF BASE)

The first syntheses of this type of compounds were carried out in 1864 by Hugo Schiff (Schiff,1864); they are obtained by condensation of a primary amine with an aldehyde or acetone.The process takes place with the intermediary of a carbinolamine that undergoes further dehydration to give a double (C=N) band (Lowry ,1987; Da-Silva, 2011; Arabahmadi, 2014; Jia, 2015). Such inherently chiral imines have been employed in asymmetric syntheses serving the carbohydrate fragment as a chiral indicator. The literature has mentioned numerous studies concerning the condensation reaction of aldehydes with native and/or grafted *β/α*-D-glucosamine by protective groups in order to modify the structure, the activity and the reactivity...etc. (Kołodziej, 2009; Bedekar, 2009; Philip,1997) and this modification can indeed improve its physicochemical and pharmacological properties (Jan, 2017; Esther, 2010; Ohrui, 2005).

The importance of azomethines lies in their use as antibacterial, anti-fungal, anti-tuberculosis, anti-cancer and anti-tumour, as well as their ability to capture metal ions (Kumar, 2018). Imines play an important role in analytical and industrial chemistry, as they are used to resist corrosion of metals (Fathi, 2014). In recent years, researchers have given great importance to the synthesis of azomethines, and in the literature, it uses azomethines-*β/α-D*-glucosamine as a protective group to protect the amine function of native glucosamine (Costamagna, 1998; Ghadeer, 2015; Myszka, 2003; Nripendra, 2016), and chitosan has been modified also in chitosan-*D*-azomethine (Supriya, 2017), but our contribution consists in the formation of the azomethines-*β-D*-glucosamine as final product, because azomethine from acompound **(3)** is a topical research topic (scheme **1**).

Creative Commons Attribution-Non Commercial-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760



Scheme (1). REACTION SCHEME FOR THE SYNTHESIS OF AZOMETHIN-*O*-ACETYL-*β*-*D*-GLUCOSAMINE (**4**) FROM *β*-*D*-GLUCOSAMINE HYDROCHLORIDE. REAGENTS AND CONDITIONS: i) $(Boc)_2O$/DIOXANE, H_2O:KOH (0.5N) (1:1), 3H; ii) 4eq $(ACO)_2O$ IN PYRIDINE, DMAP , 0°C, 2H; iii) MICROWAVE, 500W (100°C), 5min; iv) HCRO, NaOH 15% IN EtOH, REFLUX, 2H.

In this paper, we performed the investigation of the synthetic reaction of azomethines from hydrochloride *β*-*D*-glucosamine with three different aldehyde derivatives, which are benzaldehyde, acetaldehyde and formaldehyde in order to obtain the optimum synthetic way.

Problematic:

Materials and methods:

KBr (IR), 98% Acetic Anhydride, 98% KOH, 37% HCl, *β*-*D*-Glucosamine hydrochloride, Ethyl acetate (AOEt), Tertbutydicrbonyle $(Boc)_2O$, Silica Gel, Citric Acid, Sulfate Sodium (Na_2SO_4), Sodium Bicarbonate $(Na_2CO_3)_2$ and Benzaldehyde, Methanol 99 %, Ethanol 99.8 %, 99.9% Dichloromethane, Dioxane 99.78 %, distilled water, Hexane, Acetone, Pyridine and DMAP (4-dimethylaminopyridine), all chemicals were purchased from Merck, Aldrich and/or Fluka Chemicals. Unless otherwise stated, all reactions were carried out in oven dried glasswares. Reactions were monitored by Thin Layer Chromatography (TLC) on a Merck silica gel 60 F254 plates. TLC spots were visualized by ultraviolet. Column chromatography was performed on Merck silica Gel 60 (particle size 40-63µm). The yields of the products obtained were calculated from the final products purified by CLC. ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR spectrum were obtained using either a Bruker 300 MHz spectrometer or a Bruker 400 MHz and are reported as chemical shift on the ppm scale using tetraméthylsilane (TMS) as internal standard. Multiplicity is abbreviated as follows (*s* = singlet, *d* = doublet, *dd* = double doublet, *t* = triplet, *m* = multiple), the Chemical shifts for spectrum in D_2O, $CDCl^3$ or DMSO-d^6 are given in ppm. The IR spectrum was recorded at ambient temperature on a

Creative Commons Attribution-Non Commercial-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

JASCON 4200 (5000 - 400 cm^{-1}) FOURRIER apparatus by the KBr tablet. A Micromass 2000 instrument was used for the electrospray mass spectrum. High resolution mass spectrums were obtained using a Thermo Finnigan MAT95XP spectrometer. Mass spectrometry (MS), measurements of fast atomic bombardment-mass spectrometry (Matrix: NBA, FABMS) are performed with Auto Spec M (Micromass). pH was measured by HANNA H1-2211 pH/ORP meter. Specific rotations were measured using a Bellingham Stanley (BS-AD410) polarimeter. The Visible UV for $10^{-4}M.L^{-1}$, ethanolic (pH = 7) solutions of derivative **(5a)** are measured by a computerized double beam SHIMADZU spectrophotometer model 2401-PC with dual beam, with thermostated cells. The spectrum were recorded on the temperature (T = 25°C). Optical rotations were measured at 20 ± 2°C with a Perkin–Elmer 241 polarimeter. The melting points are measured by a B-540 type Büchi apparatus in open capillary tubes. Methods of analysis were performed at the laboratory of Organic Chemistry 2 (LCO2), Claude Bernard University Lyon 1 in France.

Synthesis of 1,3,4,6-tetra-hydroxy-2-*N*-tertiobutyloxycarbonylamino-2-deoxy-*β*-*D*-glucosamine (2)

Hydrochloride *β*-*D*-Glucosamine **(1)** (5000mg; 23.25mmol) was dissolved in 150mL of a (1/1) Dioxane H_2O/KOH (0.5N) mixture and 2 equiv. of Boc_2O (15200mg; 99.5mmol) was added, the mixture stirred at room temperature. After three hours of stirring a precipitate formed. The product was then separated by filtration and washed with (H_2O/Dioxane 1/1), then recrystallized with a mixture of (MeOH: Dioxane: H_2O) (50:25:25), filtered and concentrated under vacuum, 13650 mg of **(2)** are obtained in the form of a white solid. Chemical Formula: $C_{11}H_{21}NO_7$. Exact Mass: 279g/mol. Yield. 95% .TLC (R_f = 0.2 [AcOEt / CH_2Cl_2 8:2 v/v]). mp = 70-85°C (compound **(2)** was recrystallised from MeOH/Dioxane which gave a white crystalline solid); $[\alpha]_D^{20}$:+64°(c = 4.7 in MeOH). 1H-NMR (DMSO, d6, 300MHz) δ (ppm) ; 4.96 (d, 1H, H-1, J_{H1-H2} = 3.4Hz) ; 3.4- 3.65(m, 4H, H-3, H-6a, H-6b) ; 3-3.4 (m, 2H, H-2, H-5) ; 1.27 (s, 9H, $3CH_3$ Boc). IR (KBr), υ (cm^{-1}): 3431 (OH), 1672 ($O=CNH_{amid}$), 1754 ($O-C=O_{Boc}$), 1229 (C-C(O)-C), 1197-1093 (C-O). Masse (Matrix : NBA ; FAB^+): 279 (molecular peak) 278 $(M-H)^-$; 206 $(M-OC(CH_3)_3)^-$.

Synthesis of 2,3,4,6-tetra-*O*-acétyl-2-*N*-tertiobutyloxycarbonylamino-2-deoxy-*β*-*D*-glucosamine (3)

1,3,4,6-tetra-hydroxy-2-*N*-tertiobutyloxycarbonylamino-2-deoxy-*β*-*D*-glucosamine **(2)** (1250mg; 4.715mmol) was dissolved in 10mL of pyridine, and a catalytic amount of DMAP was added, the solution is cooled at 0°C. 4 equiv. of acetic anhydride (8.2 mL; 0.080 mmol) diluted in 5mL of pyridine was added to the solution. After two hours of stirring at room temperature. The solution was diluted in 200 mL of a 3% aqueous solution of $NaHCO_3$. The aqueous phase was extracted three times with 100 mL of CH_2Cl_2 and the organic phase was washed with 5% of citric acid solution, then with water and finally dried with $MgSO_4$. The solvent was evaporated under vacuum. The residue obtained was purified by chromatography on silica gel (eluent: AcOEt / Hexane 1: 1 v/v), and 4210 mg of derivative **(3)** was obtained in the form of a white solid.

Chemical Formula: $C_{19}H_{29}NO_{11}$.Exact Mass: 447g/mol. Yield. 85%. TLC (R_f = 0.5 [AcOEt/Hexane 1:1 v/v]). mp 190-195°C (compound **(3)** was recrystalised from diethyl ether which gave a white crystalline solid.). $[\alpha]_D^{20}$: +67° (c= 0.15 in $CHCl_3$). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300MHz) δ (ppm) ; 6.12 (d, 1H, H-1, J_{H1-H2} = 3.48Hz) ; 5.05 – 5.17 (m, 2H, H-3 et H-4) ; 4.2 (dd, 1H, H-6, $J_{H6a-H6b}$ = 4Hz, J_{H6-H5} = 12.42Hz) ; 4.15 (dd, *J* = 5.7, 10.3 Hz, 1H, H-6a), 4.04 - 3.99 (m, 1H, H-6b), 3.92 – 3.89 (m, 1H, H-5),

Creative Commons Attribution-Non Commercial-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

2.28-2.09-2.07-1.98 (4×3H, 3×s,$COCH_3$); 4.91 (d, *J* = 9.8 Hz, 1H, NHC=O). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 300MHz) δ (ppm) ; 91.10 (C1); 71.05 (C3); 69.72 (C5); 67.82 (C4); 61.67 (C6); 52.26 (C2); 28.21 ($C(CH_3)_3$); 21.58 - 21.93 ($COCH_3$);151.25 ($C(CH_3)_3$); 154.90 (NHCO); 168.70 - 171.13 ($COCH_3$). IR (KBr), υ (cm^{-1}): 3266 (NHC=O), 1672 (O=CNH amid), 1754 (O-C=O), 1371-1229 (C-C(O)-C), 1028, 927. 1735 (O-C=O), 1432-1372-1260 (C-O-C ester), 1143 (C-O-C), 1110 (C-O-C), 1623 (C=N), 1197-1093 (C-O). Masse (Matrix: NBA ; FAB^+): 447 (molecular peak); 448 (M + H) ; 472 (M + Na) ; 347 (M - Boc). Elementary analyzes (EA): Calculated for $C_{11}H_{21}NO_7$: C (51.00), H (6.53), N (3.13), Mass found: C (51.84), H (6.14), N (4.00).

Synthesis of hydrochloride 1,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-2-amino-*β*-*D*-glucosamine (4)

(250mg, 0.5592 mmol) of a compound **(3)** was placed in a microwave for 5 min under 500 Watt. Evaluation of the reaction is followed by TLC, which shows the formation of a polar product disclosed in Ninhydrin. The crude product is washed with ether; 450 mg of a white solid is obtained from the product **(4)**. Chemical Formula: $C_{14}H_{22}ClNO_9$. Exact Mass: 383g/mol. Yield. 96%. TCL: R_f = 0,4 [AcOEt / CH_2Cl_2 8:2 v/v]. mp 147-154 °C (The crude product was recrystallised from methanol/ether). $[\alpha]_D^{20}$ = + 43 (c = 0.50 in MeOH). ^{1}H-NMR (DMSO, d_6, 300MHz) δ (ppm) ; 1.98 (s, 3H, 2xCH_3), 2.02 (s, 3H, CH_3), 2.16 (s,3H,CH_3), 3.34-3.59 (m, 3H, H-2, H-6a, H-6b), 3.92-4.02 (m, 1H, H-5), 4.88 (dd, 1H, *J*=9.5Hz, H-4), 5.35 (dd, 1H, *J*=9.7Hz, H-3), 5.95 (d, 1H, *J*=8.6Hz, H-1), 8.94 (s, 3H, NH_3Cl).^{13}C-NMR (DMSO, d_6, 400MHz) δ (ppm) ; 20.4 ($COCH_3$), 20.7 ($COCH_3$), 20.9 ($COCH_3$), 21.0 ($COCH_3$),49.7 (C-2), 52.0 (C-6), 68.6 (C-4), 70.3 (C-3), 72.7 (C-5), 89.9 (C-1), 168.4 ($COCH_3$), 169.3 ($COCH_3$), 169.7 ($COCH_3$), 172 ($COCH_3$). IR (KBr), υ (cm^{-1}): 3200(NH_2), 1371, 1229 (C- C(O) -C), 1028, 927,735 (O-C=O), 1432, 1372, 1260 (C-O-C_{ester}), 1143 (C-O-C), 1110 (C-O-C). Masse (Matrix: NBA ; FAB^+) : 383 (molecular peak) 382 $(M - H)^-$; 791 $(M + Na)^+$; 342 $(M - Ac + H)^-$; 299 $(M - 2\ Ac + 2H)^-$. Elementary analyzes (EA): Calculated for $C_{14}H_{22}ClNO_9$: C (43.81), H (5.78), Cl (9.24), N (3.65), Mass found: C (44.50), H (5.65), Cl(10.00), N(3.75).

Synthesis of azométhin-1,3,4,6-tetra-*O*-aceyl-*β*-*D*-glucosamine (5)

Preparations of Imines:

From the various published synthetic approaches (Dutta, 1994; Santarupa, 2009; Hijji, 2021) we have considered the development of a general method of access to the azomethine, but with the use of 15% sodium hydroxide as catalysis. (200mg; 0.5221mmol) of hydrochloride 1,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-2-amino-*β*-*D*-glucosamine **(4)** was dissolved in 5 mL of ethanol and stirred for 5 min. 5 mL of 15% NaOH solution was added drop by drop, the mixture stirred for 20 min. Then 1 mL of aldehyde (the same experimental protocol was used for the three aldehydes: benzaldehyde, acetaldehyde and formaldehyde) was added to the mixture obtained, then carried to reflux with stirring and heated in a water bath. After three hours, the solution was diluted in 40 mL of distilled water and then stirred until the mixture became clear. The organic phase was washed with a solution of 100 mL of ethyl acetate and dried with $MgSO_4$, filtered and concentrated under vacuum. The residue of the compounds (**5a**, **5b** and **5c**) is purified by flash chromatography on a silica column using an eluent mixture (EP: AcOEt 8: 2 v/v). 900 mg of **(5a)** is obtained in the form of a clear yellow solid in the case of the use of benzaldehyde, 370 mg of **(5b)** are obtained in the form of a clear brown solid in the case of acetaldehyde and 260 mg of **(5c)** use dark brown solid in the case of formaldehyde.

Characterizationof the (Z/E)-1,3,4,6-tetra-O-acetyl-2-deoxy-2[benzyliden(amino)]-β-D-glucopyranose (5a)

Creative Commons Attribution-Non Commercial-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Chemical Formula: $C_{21}H_{25}NO_9$. Exact Mass: 435g/mol, Yield= 85% .TCL (R_f = 0,6 [EP/AcOEt 8:2 v/v]). $[\alpha]_D^{20}$ = + 85.6 (*c* = 2.3, $CHCl_3$) ; mp = 131-133°C (The crude product was recrystallised from ether). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$,300MHz) δ (ppm): 1.88 (s, 3H, 2xCH_3), 2.02 (s, 3H, CH_3), 2.05 (s, 3H,CH_3), 3.37 (dd, 1H, *J*=5.3Hz, *J*=13.3Hz, H-6a), 3.41-3,49 (m, 2H, H-2, H-6b), 3.94 (ddd, 1H, *J*=2.7Hz, *J*=5.3Hz, *J*=9.9Hz, H-5), 5.11 (dd, 1H,*J*=9.7 Hz, *J*=9.9Hz, H-4), 5.43 (dd, 1H, J=9.7Hz, H-3), 5.95 (d, 1H, *J*=8.4Hz, H-1), 7.30 -7.45 (dd, 5H, *J*=8.7Hz, Ar-H), 8.40 (s, 1H, N=CH). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ (ppm): 20.4 ($COCH_3$), 20.6 (2 x $COCH_3$), 50.6 (C-6), 69.1 (C-4), 72.7 x(C-2), 73.06 (C-3), 73.6 (C-5), 92.9 (C-1), 113.9 (2 x13C_{arom}), 128.2 (C_{arom}), 130.1 (2 x C_{arom}), 164.2 (N=CH), 168.6 ($COCH_3$), 169.4 ($COCH_3$), 169.7 ($COCH_3$), 170.0 ($COCH_3$). IR (KBr), υ (cm^{-1}): 1630-1675 (CH=N $_{imine}$), 1550 (C=C Arom), 2831- 3056 (C-H $_{Ar}$); 1229 (C-C(O) -C), 1028, 927. 1735 (O-C=O), 1432-1372-1260 (C-O-C_{ester}), 1143 (C-O-C). UV/vis (EtOH, λ_{max}nm, Abs et ε mol^{-1}.L.cm^{-1}) to C = 10^{-4}M, pH= 6.9 and T = 25°C: 285.00, 1,75 and17500 (type electronic transition n→π* of C=N); SM-HR : $(ESI)^+$ calculated for $C_{21}H_{25}NO_9$ $[C_{21}H_{25}NO_9+Na]^+$: 458.1056 , Mass found: 458.1045; Elementary analyzes (EA) : Calculated for $C_{21}H_{25}NO_9$: C (57.93), H (5.79), N(3.22), Mass found: C (58.24), H (5.60) , N(3.47). The IR spectrum shows the characteristic band of azométhin-1,3,4,6-tetra-*O*-aceyl-*β-D*-glucosamine at 1675cm^{-1} assigned to the vibration frequency of the compound **(4)**, but there are traces of water.

Characterization of the [[2-deoxy-2- [acetyl (amino)]-β-D-glucopyranos (4b)

Chemical Formula: $C_{16}H_{23}NO_9$. Exact Mass: 373g/mol, Yield.79% . TCL (R_f = 0,3 [EP /AcOEt 8:2 v/v]), $[\alpha]_D^{20}$ = + 35,7 (*c* = 1.1, $CHCl_3$); mp = 128-130°C (The crude product was recrystallised from ether). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$,300MHz) δ (ppm): 0.89 (s, 3H, CH_3); 2.02 (s, 3H, 2xCH_3), 2.04 (s, 3H, CH_3), 2.19 (s, 3H,CH_3); 6.2 (d, 1H, H-1, J_{H1-H2} = 3,62Hz) ; 5.25(dd, 1H, H-3 , J_{H2-H3} = 9.89Hz, J_{H3-H4} = 9.73Hz) ; 4.92 (dd, 1H, H-4, J_{H4-H5} = 9,38Hz) ; 4,12-4,20 (m, 2H, H-6a, H-6b); 8,40 (s, 1H, HC=N). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ (ppm):20.1 (3x$COCH_3$); 20.7 ($COCH_3$); 22.4 (CH_3); 62.4 (C-6), 69.1 (C-4), 72.7 (C-2), 73.06 (C-3), 73.6 (C-5), 92.9 (C-1), 164.2 (N=CH), 168.6 ($COCH_3$), 170.2 (3x$COCH_3$). IR (KBr), υ (cm^{-1}): 1630-1634 (CH=N $_{imine}$, 1229 (C-C(O)-C), 1028, 927. 1735 (O-C=O), 1432, 1372, 1260 (C-O-C_{ester}), 1143 (C-O-C); UV/vis (EtOH, λ_{max} nm, Abs and ε mol^{-1}.L.cm^{-1}) to C = 10^{-4}M, pH = 6.9 and T = 25°C: 280.00, 2.52 and 25200 (type electronic transition *n→π** of C=N); SM-HR : $(ESI)^+$ calculated for $C_{16}H_{23}NO_9$ [M +Na]$^+$: 396.1741, Mass found: 396.1743 ; Elementary analyzes (EA): Calculated for $C_{16}H_{23}NO_9$: C (51.47), H (6.21), N(3.75), Mass found: C (51.33), H (6.07) , N(3.69).

Characterization of the [(2-deoxy-2-[formyl(amino)]-β-D-glucopyranose (4c)

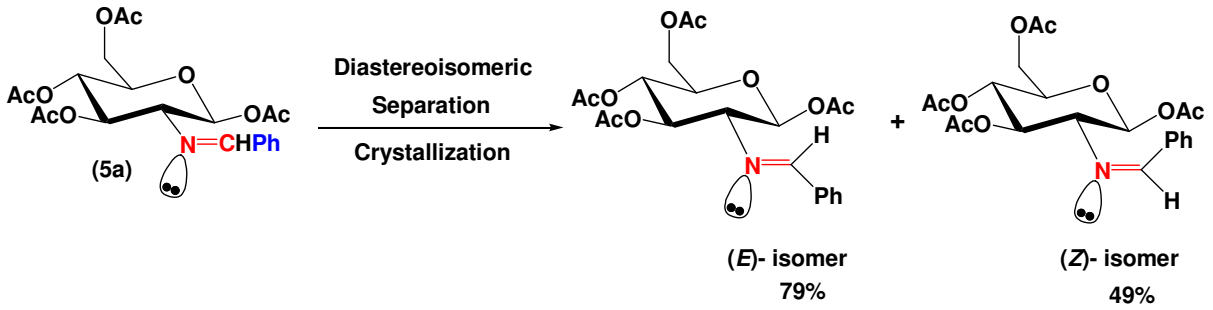
Chemical Formula: $C_{15}H_{21}NO_9$.Exact Mass: 359g/mol, Yield.62% .TCL (R_f = 0.2 [EP /AcOEt 8:2 v/v]), mp =120-122°C (The crude product was recrystallised from ether).^{1}H-NMR ($CDCl_3$, 300MHz) δ (ppm): 2.02 (s, 3H, 2xCH_3), 2.04 (s, 3H, CH_3), 2.19 (s, 3H,CH_3), 6.8 (d, 1H, H-1, J_{H1-H2} = 3.62Hz) ; 5.4 (dd, 1H, H-3 , J_{H2-H3} = 9.89Hz, J_{H3-H4} = 9.73Hz) ; 4.78 (dd, 1H, H-4, J_{H4-H5} = 9.38Hz) ; 4.07 – 4.30 (m, 2H, H-6a, H-6b); 5.2 (s, 1H, =CH_2); 8.40 (s, 1H, HC=N). ^{13}C-NMR ($CDCl_3$, 400MHz) δ (ppm): 20.1 (3x$COCH_3$); 20.7 ($COCH_3$); 62.4 (C-6), 69.1 (C-4), 72.7 (C-2), 73.06 (C-3), 73.6 (C-5), 92.9 (C-1), 164.2 (N=CH), 168.6 ($COCH_3$), 170.2 (3x$COCH_3$). IR (KBr), υ (cm^{-1}): 1630-1634 (CH=N_{imine}), 1229 (C-C(O)-C), 1028, 927. 1735 (O-C=O), 1432, 1372, 1260 (C-O-C_{ester}), 1143 (C-O-C); UV/vis (EtOH, λ_{max}nm, Abs and ε mol^{-1}.L.cm^{-1}) to C = 10^{-4}M, pH= 6.9 and T = 25°C: 282.00, 2,00 and 20000 (type electronic transition **n→π*** of C=N); SM-HR : $(ESI)^+$ calculated for $C_{15}H_{21}NO_9$ [M +Na]$^+$:

Creative Commons Attribution-Non Commercial-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

382.1025 , Mass found: 382.1115; Elementary analyzes (EA): calculated for $C_{15}H_{21}NO_9$: C (50.14), H (5.89), N(3.90), Mass found: C (50.20), H (5.89) , N(3.47).

Separation of isomers (Z and E) by crystallization

Crystallization is a very simple separation technique. It is based on the difference in solubility and the melting point which can be observed between the two isomers (*Z*/*E*) to be isolated. Crystallization of a compound **(5a)** is carried out by the following procedure: 260 mg of a mixture of isomers (*Z*/*E*) is heated to the boil in 6 mL of ethanol for one hour; it does not precipitate anything in hot. After cooling, 190 mg (79%) of (*E*)-isomer are separated, which is crystallized from petroleum ether-dichloromethane (1: 1 *v*/*v*), melting point 156.0-158.0°C, crystals is very fine needles, yellowing with light, in the second (*Z*)- isomer, and we acquired 49mg (49%) , with a melting point of 149.0-150.5°C. So the two diastereoisomer of the molecules **(5a)** don't have the same chemical properties (Scheme 2).



Scheme 2. THE TWO DIASTEREOISOMERS (Z/E) SEPARATED FROM **(5a).**

Characterization of compound (5a) by visible UV

The study of absorption in the Visible UV (Ethanol, c = 10^{-4}.mol.L^{-1}), λ_{max} (nm) and ε (L.mol^{-1}.cm^{-1}) makes it possible to attribute these two isomers of a compound **(5a)** to: 275 (17500) (*Z*)- isomer, 285 (29500) (*E*)- isomer. In visible UV spectroscopy, the wavelength of the absorption maximum and the absorbance coefficient are very sensitive to the orientation around the double band in the conjugate systems as shown in the example of (*Z*)- isomer and (*E*)- isomer. For the (*E*)- isomer: Absorbance was taken with the highest intensity (Abs = 2.95) and wavelength is (λ = 285 nm) and concentration C = 10^{-4}M.L^{-1} (Table 1). By the application of the Beer-Lambert law: **(A = ε.l.c)** (Relationship between absorbance A and concentration c) So: **(ε = A/l.c)**; Digital Application: ε = 29500 L.mol^{-1}.cm^{-1}. The same calculation for (*Z*)-isomer: Absorbance (Abs = 1.75) and wavelength is (λ = 275 nm) and concentration c = 10^{-4} M. L^{-1}. Digital Application: ε = 17500 L.mol^{-1}.cm^{-1} (Table 1).

	λ (nm)	**Abs**	**ε (L.mol^{-1}.cm^{-1})**
(*E*)- isomer	285	2.95	29500
(*Z*)-isomer	275	1.75	17500

Table 1. COMPARISON ABSORPTION SPECTRUM BETWEEN THE TWO (*E*)- ISOMERS (*Z*)-ISOMERS OF **(5a)**.

According to the spectrum of comparison (Fig **1**) between the two diastereoisomers of compound (**5a**), it is noted that the absorbance of the (*Z*)-isomer gives a larger band than the absorbance of (*E*)-isomer, this difference in absorbance can be explained by the conjugation which is less important in

Creative Commons Attribution-Non Commercial-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

the (*Z*)-isomer than in the (*E*)-isomer due to the interaction between the aromatic rings which prevents them from being coplanar.

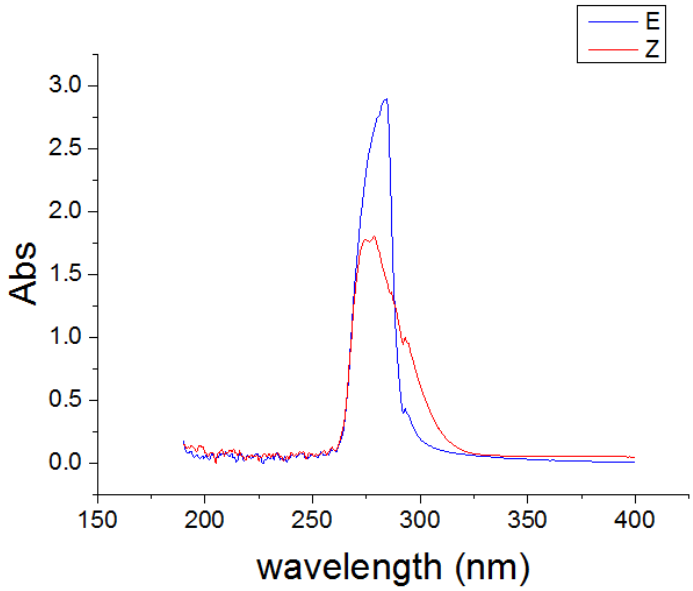


Fig 1. COMPARISON ABSORPTION SPECTRUM BETWEEN THE TWO ISOMERS (Z/E) OF **(5a)** IN VISIBLE UV AT pH = 7, C = 10^{-4}M.L^{-1}, T = 25°C.

Results and discussions:

From the work described in the literature, the amine function of *D*-glucosamine is first protected and then the alcohol functions are acetylated. However, when the same process is used for other aromatic or nonaromatic aldehyde derivatives, no product is obtained (Chauviere, 2003; Avalos, 2006; Appelt, 2013; Qinghua, 2020). What guided us to synthesize a new series of imines from *β-D*-glucosamine where we are led to examine a simple procedure performed in the laboratory, capable of producing compounds with acceptable yield? The procedure used is in the context of green chemistry. Our work has been considered to synthesize azométhin-1,3,4,6-tetra-*O*-aceyl-*β-D*-glucosamine **(5)** by analogy to the procedure described below. In the first step, regioselective protection of the amine group *β-D*-glucosamine with *t*ert-butoxycarbonyl was carried out in the presence of a mixture (v/v) of Dioxane/ H_2O / KOH (1N) which leads to the compound **(1)**, then, a total protection with excess acetic anhydride and in the presence of pyridine as solvent and DMAP as catalyst to lead to the molecule **(2)**. In the second step, and to obtain the product **(3)**, the Boc group was deprotected by irradiation via microwaves. The use of this modern heating technique is aimed at improving yields, improving selectivity's, reducing heating times, the possibility of working above the boiling point of solvents and the possibility of working without solvent with a higher speed of reaction . The product **(4)** has been characterized by ^{1}H-NMR, the singlet peak, which confirms the Boc group at 1.27 ppm in the compound **(3)** is disappearing in the product **(4)**, this result has been confirmed by the appearance again of the absorption band that was appeared around 3200 cm^{-1} in native *β-D*-glucosamine and which was disappeared by Boc protection. This band determines the primary amine group in the compound **(4)**; so we can say that deprotection is done (Bouleghlem, 2016). The third step is the objective of our work which consists of the condensation of the three aldehydes in the presence of 15% of sodium hydroxide in ethanol as a catalyst for improving yields. This reaction led to a new series of azométhin-1,3,4,6-tetra-*O*-aceyl-*β-D*-glucosamine **(5)**.

Creative Commons Attribution-Non Commercial-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Their structure is confirmed by usual spectroscopic methods such as infrared, Visible UV and ^{1}H-NMR: The Visible UV spectrum of compound **(5a)** showed an absorption band attributed to the electronic transition (n-π*). The maximum value of the wavelength of the compound **(5a)** is presented below in figure 1 and 2. The IR spectrum showed that the stretching vibration (C=N) imine group appeared for the compounds (**5a**, **5b** and **5c**) in the 1670-1678 cm^{-1} region. The ^{1}H-NMR spectrum of the three derivatives (**5a**, **5b** and **5c**) in $CDCl_3$ shows the characteristic chemical shifts. The signals at 6.58 to 7.98 ppm showed the presence of aromatic protons for the derivative (**4a**) and the largest singlet signals at 8.51 to 8.65 ppm were assigned to the protons of the groups (CH=N) for the three derivatives (**5a**, **5b** and **5c**). The elemental analyzes such as: melting points and yields of the derivatives (**5a**, **5b** and **5c**) are presented below in the experimental part. Azométhin-1,3,4,6-tetra-*O*-aceyl-*β*-*D*-glucosamine (**5a**, **5b** and **5c**) melted at temperatures of 131, 119 and 160°C respectively; indicating that the three compounds are more stable; in terms of yields, the derivative **(5a)** gave a good yield of 85%, from this result we managed to separate the two diastereoisomerism of **(5a)** by crystallization with difference of solubility and of melting point between the two isomers, the (*Z*)-isomer and (*E*) -isomer with a melting point of 149.0-150.5°C and 156.0-158.0°C respectively.

As a result, a new series of azomethine glucosamine-based with a new synthetic strategy was developed in this work; the development of this bioactive series is of great importance in therapeutic chemistry.

Conclusion:

The procedure was used for the conversion of *β*-*D*-glucosamine into the corresponding azomethine molecules through the protection of the amine function and the hydroxyl groups, followed by the regioselective deprotection of the Boc group by the use of the irradiation via microwave and finally the condensation of the product obtained compound **(3)** with the chosen aldehydes. This synthesis gives the idea of simple and effective, it allowed us to obtain these molecules with a good yield.

Furthermore, the mixture of isomers (*Z*/*E*) obtained from the compound **(5a)**, and which has an aromatic in its structure and consequently a high stability due to the conjugated system has been crystallized, the results verified by the Visible UV show the difference between the two diastereoisomers where it was observed that the absorbance of the (*E*)- isomer gives a larger band than the (*Z*)-isomer, and in order to verify and confirm the results, we have measured the melting points of the two diastereoisomers in which the melting point of the (*E*)- isomer is 156.0-158.0°C and the melting point of the (*Z*)-isomer is 149.0-150.5°C. As our main work is the synthesis of compound by a short, simple and inexpensive method and with non-toxic products and solvents; the success of product recovery with a good to excellent yields and the simple recovery of the reaction products make this method useful in organic synthesis.

Perspectives:

The compound **(5a)** can be used in chemoenzymatic syntheses of carbasugar analogues of nucleoside. The compounds (**5a**, **5b** and **5c**) deserves further study and used it as a schiff base for complexion transition metals which can give rise to promising complexes in the pharmaceutical, medical and biological fields. The synthesized product **(5a)** will be tested for the evaluation of the various biological and pharmacological properties.

Creative Commons Attribution-Non Commercial-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Acknowledgements:

We wish to thank Pr. Peter Goekjian of the University of Claude Bernard Lyon-1 CPE, France for giving me the products and his help for the identification of products and his helpful discussions.

References:

Arabahmadi R., Amani, S. (2014), A new fluoride ion colorimetric sensor based on azo-azomethine receptors. *Supramol. Chem* **26(5-6):** 321-328.

Appelt H. R., Oliveira J. S., Santos R. C. V., Rodrigues O. E. D., Santos M. Z., Heck E. F., Rosa L. C. (2013), Synthesis and Antimicrobial Activity of Carbohydrate Based Schiff Bases: Importance of Sugar Moiety. *International Journal of Carbohydrate Chemistry* **1:** 1–5.

Avalos M., Babiano R., Cintas P., Hursthouse M.B., Jiménez J.L., Light M.E., Palacios J.C., Pérez E.M. S., (2006), Synthesis of sugar isocyanates and their application to the formation of ureidolinked disaccharides, *European Journal of Organic Chemistry* **3:**657–671.

Bedekar N., Pise A., Naik A. (2009), Schiff base derivatives of 2-amino-2-deoxy-1,3,4,6-tetra-*O*-acetyl-*β*-*D*-glucopyranose, *Asian Journal of Chemistry* **21(9):** 6661- 6666.

Bouleghlem H., Aouf N. E., Zidane, S. (2016), A Novel Method for the Deprotection of *N*-Boc-D-Glucosamine-Ac by Irradiation via Microwave. *International Journal of Chemical Engineering and Applications* **7(3):** 209-212.

Chauviere G., Bouteille B., Enanga B., D Cristina, Croft S.L, Dumas M, Périé J. (2003), Synthesis and biological activity of nitro heterocycles analogous to megazol, a trypanocidal lead, *Journal of Medicinal Chemistry* **46(3):** 427-440.

Costamagna J., Barroso N.P., Matsuhiro B., Villagrána M. (1998), Copper (II) complexes with aminosugar derived Schiff bases as ligands. *Inorganica Chimica Acta* **273(1):** 191-195.

Da-Silva C. M., Da-Silva D. L., Modolo L. V., Alves R. B., De-Resende M. A., Martins C.V. B., De-Fatima, A. (2011), Schiff bases: a short review of their antimicrobial activities. *J. Adv. Res* **2(1):** 1-8.

Dutta S., Chakravorty. A. (1994), Water soluble manganese (III) and Manganese (IV) complexes of tridentate ono ligands. *Polyhedron* **13(12):** 1811-1816.

Esther M.S.P., Martín Á., Reyes B., Pedro C., Mark E.L., José L., Jiméneza J. C., Palaciosa A.S. (2010), *Carbohydrate Research* **345(11):** 23-32.

Fathi S. (2014), Novel Synthesis of Schiff bases Bearing Glucosamine Moiety. *Research Journal of Chemical Sciences* **4(2):** 25-28.

Ghadeer. A. R., Mayadah B.S., Rula M.D., Hebah. A.L., Vincenzo A. (2015), Design, Synthesis and in Vivo evaluation of novel glycosylated sulfonylureas as antihyperglycemic agents. *Molecules* **20(2**): 20063-20078.

Hijji Y., Rajan R., Ben Yahia H., Mansour S., Zarrouk A., Warad I. (2021), One-Pot Microwave-Assisted Synthesis of Water-Soluble Pyran-2,4,5-triol Glucose Amine Schiff Base Derivative: XRD/HSA Interactions, Crystal Structure, Spectral,Thermal and a DFT/TD-DFT. *Crystals* **11:** 117-131.

Hoffer L.J., Kaplan, L.N., Hamadeh M.J. (2001), Sulfate could mediate the therapeutic effect of glucosamine sulfate. *Metabolism* **50(1):** 767-770.

Jan M.M., Deepak K. R., Ram C.M. (2017), Bacterial sensitivity and SOD behavior of *N*-pyrone glucosamine Schiff base Fe(III) complex: conjoint experimental-DFT evaluation, *Journal of Coordination Chemistry* **70(1):**, 3199 -3216.

Jia Y., Li J. (2015), Molecular assembly of Schiff base interactions: construction and application. *Chem. Rev* **115(3):** 1597-1621.

Karolina W. (2012), *D-glucosamine as green substrate in synthesis of ligands for asymetric catalysis, PhD Thesis*, The Cotutelle thesis between the University of Lyon 1 and the university the Maria curie- Sklodowskaof of lublin.

Kołodziej B., Grech E., Schiff W., Kamieński B., Makowski M., Rozwadowski Z., Dziembowska T., (2007), Anomeric and tautomeric equilibria in *D*-2-glucosamine Schiff bases, *J. Mol. Struct* **844:** 32- 37.

Creative Commons Attribution-Non Commercial-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Lowry T. H., Richardson K. S. (1987), *Mechanism and Theory inOrganic Chemistry*.Harper & Row: NY, 3rd ed 702 - 709.

Moss G.P., Smith P.A.S., Tavernier D. (1995), Glossary of class names of organic compounds and reactive intermediates based on structure, *Pure &App.Chem Printed in Great Britain*. **(67) 9:** 1307-1375.

Myszka H., Bednarczyk D., Najder M., Kaca W. (2003), Synthesis and induction of apoptosis in B cell chronic leukemia by diosgenyl 2-amino-2-deoxy-β-D-glucopyranoside hydrochloride and its derivatives. *Carbohydr. Res* **338:**133-141.

Nripendra N.B., Tsz Y., K. Tin., Önder N. S., Christopher R.G., Mike M., Renate G., David B., Naresh K. (2016), *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **24(12):** 1-19.

Qinghua W., Jinquan Y., Xiaoping C., Dengwang L., Yaduan W., Weiming S., Jie K, Zhizhong H. (2020), Controllable Synthesis and Biological Application of Schiff Bases from *D*-Glucosamine and Terephthalaldehyde , *ACS Omega* **38(5):** 24864-24870.

Ohrui H., Kato R., Kodaira T., Shimizu H., Akasaka K., Kitahara T. (2005), Development of highly potent D-glucosamine-based chiral fluorescent labeling reagents and a microwave-assisted beta-selective glycosidation of a methyl glycoside reagent. *Biosci Biotechnol Biochem* **69(5):** 1054-1057.

Philip G.H., Marion, A. E., Manjula, S. (1997), Synthetic studies with carbohydrate-derived chiral auxiliaries, *Tetrahedron* **53(44):** 14823-14870.

Ravi K. M. (2000), React A review of chitin and chitosan applications. *Func. Polym* **46(2):** 1- 27.

Reginster J.Y., Neuprez A., Lecart M.P., Sarlet N., Bruyere. O. (2012), Role of glucosamine in the treatment for osteoarthritis, *Rheumatol Int* **32(10):** 2959 - 2967.

Santarupa T., Ray J. B., Guillaume P., Samiran M. (2009), Synthesis of octahedral cobalt (III) complexes with mono- and di-condensed Schiff base ligands: A template-directed approach for the isolation of a rare kind of mixed-ligand complex. *Journal of Molecular Structure* **929:** 112-119.

Schiff H. (1864), Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: eine neue Reihe organischer Basen. *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 131:118 -119.

Supriya P.P., Thandapani G., Sudha P.N. (2017), Synthesis and Characterization Chitosan Schiff Base (CSB) and its Polyethylene Glycol (PEG) Blend. *International journal of novel trends in pharmaceutical sciences* **7(2):** 57-63.

Smiataczowa H., Maj K., Skurski P. (2001), *Eur. J. Org. Chem.* **23(1):**4269 - 4274.

Kumar V. A., Sarala Y., Siddikha A., Vanitha S., Babu S., Reddy V. (2018), Synthesis, Characterization Antimicrobial and Antioxidant Activities of 2,4-dihydroxybenzaldehyde-4-phenyl-3- thiosemicarbazone (DHBPTSC) and its Pd(II), Ni(II)dppm Mixed Ligand and Cu(II) Complex having Heterocyclic Bases. *Journal of Applied Pharmaceutical Science* **8(4):** 071-078.

Creative Commons Attribution-Non Commercial-No Derivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Etude thermodynamique de l'adsorption de C_3H_8 et C_3H_6 par la zéolithe échangée $M^{n+}X$ (M= Cr^{3+} et /ou Ni^{2+})

Hanaa Merad–Dib
Dr(MCB), Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (S.E.A.2M.), Département de Chimie, Université de Mostaganem Algerie
merad_hanae@yahoo.fr ou *hanaa.dib@univ-mosta.dz*

Chahrazed Bendenia
Dr(MCB), Laboratory of Electromagnetism and Guided Optics, University Abd El Hamid Ibn Badis, Mostaganem 27000, Algeria, chahrazed.bendenia@yahoo.com

Souhila Bendenia
Pr, Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (S.E.A.2M.), Département de Chimie, Université de Mostaganem Algerie, bendenias@yahoo.fr

Amine Khelifa
Pr, Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (S.E.A.2M.), Département de Chimie, Université de Mostaganem Algerie, aminekhelifadz@yahoo.fr

Résumé:

La présente étude est consacrée à la modification chimique de la zéolithe X par des cations multivalents M^{n+}. Les zéolithes $M^{n+}X$ obtenues avec M^{n+} = Ni^{2+} et/ou Cr^{3+} sont caractérisées par différentes techniques tels que : RX, MEB, ATD/ATG et adsorption d'azote. Une fois caractérisées, les différents échantillons vont servir à l'adsorption de C_3H_8 et C_3H_6 à travers une étude thermodynamique assez exhaustive. Les effets d'enthalpies et d'entropies mis en jeu au cours du processus sont examinés. Par la suite, la modélisation des isothermes d'adsorption est étudiée par des modèles mathématiques. Les isothermes sont bien représentées par le modèle de Sips. L'équation de Toth a permis d'avoir un meilleur ajustement des données d'adsorption. Le produit des paramètres de Toth « n_S K » constitue la pente de la loi d'Henry « k_H » laquelle est directement liée à l'interaction d'un adsorbat avec la surface. L'évolution de la constante « k_H » confirme le caractère physique de l'adsorption.

L'objectif de ce travail est d'établir une comparaison entre l'échange binaire (replacement de Na^+ par Ni^{2+} ou Cr^{3+}) et l'échange ternaire (remplacement de Na^+ par Ni^{2+} et Cr^{3+}). L'adsorption du propane et propylène est plus importante à basse température ce qui confirme le caractère physique des interactions mise en jeu lors de l'adsorption. À la même température, le propylène s'adsorbe plus par rapport au propane. Cette différence peut s'expliquer du fait que les métaux de transitions (Cr^{3+} et Ni^{2+}) forment un complexe π avec la double liaison du propylène et interagissent avec le propane par des interactions faibles de types Van Der Waals, cela conduit à une plus grande affinité en faveur du propylène. Les deux types d'interactions, π complexation et l'interaction de Van Der Waals sont des interactions physiques.

Mots-clés: Zéolithe X, échange binaire/ ternaire, adsorption, isothermes, C_3H_y.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

I. Introduction:

Les zéolithes synthétiques constituent une importante famille de matériaux microporeux parfaitement cristallisés. Elles trouvent un vaste champ d'application dans le domaine de la catalyse, en tant qu'échangeur d'ions et de l'adsorption et/ou la séparation de mélanges oléfine/paraffine[1-9]. les zéolithes faujasites sont très efficaces dans le cas de l'adsorption et/ou la séparation vu la présence d'un grand nombre de cations échangeables jouants un rôle prédominant. Dans cet ordre d'idée, les zéolithes CaX et CaY ont été utilisées pour l'adsorption du propane [10]. La 13X échangée par Cd est utilisée pour la séparation de l'isobutène du n-butane[11], ou la séparation aussi du C_3H_6 du C_3H_8[12]. Si l'échange binaire (substitution d'un cation par un autre) a fait l'objet de nombreuses recherches, à notre connaissance, aucune étude n'a examiné les effets des échanges binaires et ternaire (substitution d'un cation par deux autres) sur l'adsorption du propylène et du propane par les zéolithes NaX.
L'étude présentée est consacrée à la modification chimique de la zéolithe NaX par échange ionique par les cations Ni^{2+} et/ou Cr^{3+}. Le choix de la zéolithe s'explique par le fait qu'elle présente un rapport Si/Al assez bas. Aussi, elle a une grande affinité pour l'introduction de cations polyvalents. Après l'échange cationique, qui modifie fortement le comportement physico-chimique de ces solides, la caractérisation structurale et texturale s'impose. Les différents échantillons échangés vont servir à l'adsorption de propane ou propylène à deux températures. A travers une étude thermodynamique assez exhaustive, l'étude comparative entre l'échange binaire et ternaire a été bien établie.

II. Matériels et méthodes:

II.1.Le matériau étudié

Les échantillons zéolithiques $M^{n+}(x)X$ échangées de la NaX, avec les cations Cr^{3+} et/ou Ni^{2+}, ont été préparées par voie aqueuse au contact de solutions salines, à température ambiante pendant 24 heures en mélangeant 2g de zéolithe NaX avec 100 ml de la solution de nitrate des cations appopriés. La solution obtenue est filtré et séché pendant une nuit à 353K. Les taux d'échange sont déterminés au moyen du spectromètre d'absorption atomique Perkin-Elmer 2380, par la mise en contacte de 0,1 g de chaque échantillon échangé avec du couple $HF–H_3BO_3$ [13]. $M^{n+}(x)X$ désigne une zéolithe dérivée de NaX et échangée avec le cation chrome et/ou nikcel, x étant le degré d'échange. Par exemple, CrNi(39)X indique que 39% des Na^+ sont substitués par Ni^{2+} et Cr^{3+}. Les conditions expérimentales sont résumées dans le tableau 1.

Zéolithe	Concentration initiale de $[Ni^{2+}]$ et/ou $[Cr^{3+}]$ $(mol.l^{-1})$	Cations Ni^{2+} et/ou Cr^{3+} par maille élémentaire	pH final
Cr(39)X	0,01	11,3	6,50
Ni(40)X	0,05	17,4	7,56
CrNi(39)X	$0,02[Ni^{2+}] + 0,01[Cr^{3+}]$	$7,5\ [Ni^{2+}] + 6,3\ [Cr^{3+}]$	6,25

Tableau 1: Conditions opératoires lors de la préparation des échantillons $M^{n+}(x)X$.

II.2. méthodes de caractérisations

II.2.1. Diffraction des rayon X

Les différents échantillons sont tout d'abord broyés dans un mortier en agate puis déposés en couche mince sur un support en verre. Les spectres sont enregistrés dans le domaine de 2 θ variant de 5 à 40°,

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

en utilisant le diffractomètre Phillips PW 1830, muni d'une anticathode en cuivre de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha}$ = 1,54060 Å.

II.2.2. Caractérisation morphologique

La caractérisation de la morphologie des différents solides zéolithiques a été faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JEOL, JSM−6360, Japon.

II.2.3. Etude texturale par adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K sont réalisées volumétriquement à l'aide de l'appareil ASAP 2010 (Micromeritics, Nocross) en utilisant hélium et azote à 99.99% de pureté. Avant analyse, les échantillons sont dégazés sous vide dynamique secondaire pendant 4 heures à une température de 573 K. La texture a été examiné par le biais de paramètres tels que la surface BET, le volume des micropores et la surface externe, en utilisant respectivement les méthodes Dubinin-Radushkevich et Lippens-de Boer.

II.3. Procédure d'adsorption:

Les isothermes du propylène et du propane ont été mesurés à l'aide d'une microbalance Sartorius 4433 (Setaram). 15 mg d'échantillon tamisé (0,2−0,4 mm) sont activés sous vide secondaire (10^{-5} mbar) à 623 K pendant 12 heures. La rampe de température est fixée à 5°C.min^{-1}. Après activation, l'échantillon est amené à la température d'adsorption. Après la fermeture du vide secondaire, les doses d'adsorbat sont introduites successivement dans la balance. Pour chaque dose, la prise de masse en fonction du temps est suivie par ordinateur, ce qui permet de vérifier l'obtention de l'équilibre thermodynamique avant tout nouvel ajout. On procède ainsi par incréments de pression jusqu'à ce qu'une large gamme de pressions relatives soit couverte. Les isothermes d'adsorption sont obtenues en reportant la quantité de matière adsorbée lue avec une précision de 0,0001 mg en fonction de la pression d'équilibre. Le dispositif expérimental pour l'adsorption gravimétrique de C_3H_8 et C_3H_6 est shématisé dans la figure 1.

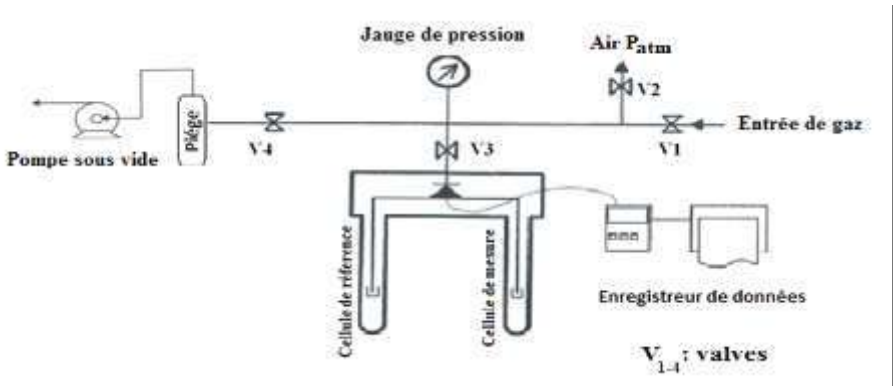


Figure 1: Schéma du dispositif expérimental d'adsorption de C_3H_8 et C_3H_6 par gravimétrie.

II.3.1. Modèle de Sips :

Ce modèle, valable pour une adsorption localisée sans interaction adsorbat−adsorbat, a pour équation [14] :

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$\theta = \frac{AP^c}{\left(1 + AP^c\right)} \quad \text{(eq 1)}$$

Avec A et c : constantes,

P : pression d'équilibre,

θ : taux de recouvrement.

Si l'équation de Sips est vérifiée, nous devons obtenir en coordonnées $\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = f(\log P)$ des droites, sachant que la linéarisation de ce modèle aboutit à une équation du type:

$$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \log A + c \log P \quad \text{(eq 2)}$$

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination ainsi que sur l'erreur relative moyenne.

L'erreur relative moyenne, Erm, est déterminée par la relation suivante:

$$\text{Erm}(\%) = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_{0}^{N_{\text{exp}}} \frac{\left|n_{\text{exp}} - n_{cal}\right|}{n_{\text{exp}}} \quad \text{(eq 3)}$$

Avec n_{exp} : quantité adsorbée expérimentale,

n_{cal} : quantité adsorbée calculée,

N_{exp} : nombre de données expérimentales.

II.3.2. Modèle de Toth :

L'isotherme de Toth [15] est souvent utilisée pour la corrélation des données de l'équilibre de nombreux solides, tels que les zéolithes. Toth a modifié l'isotherme de Langmuir pour minimiser l'erreur entre les donnés expérimentales à l'équilibre d'adsorption et les valeurs prédites. C'est un modèle à trois paramètres généralement représenté sous la forme:

$$n = \frac{n_s KP}{[1 + (KP)^m]^{1/m}} \quad \text{(eq 4)}$$

Où:

P : pression d'équilibre;

n_s : capacité de la monocouche;

m : paramètre décrivant l'hétérogénéité énergétique de la surface adsorbante

K : est liée à la pente de la loi d'Henry.

Cette équation d'isotherme comprend trois paramètres ajustables qui ne peuvent pas être ajustés par régression linéaire. L'ajustement des paramètres *K*, m et n_s, par régression non linéaire, nous a permis de déterminer les isothermes théoriques et de les comparer à l'expérience.

II.3.3. Chaleur isosterique:

La chaleur isostérique d'adsorption dérive de l'équation de Clausius-Clapeyron:

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

$$-\Delta\overline{H_a} = \text{Qst} = \text{R}\left(\frac{T_1.T_2}{T_2 - T_1}\right)\ln\frac{P_2}{P_1} \qquad \text{(eq 5)}$$

La chaleur isostérique, Qst, est obtenue en traçant les courbes isostères: ln P = f ($\frac{1}{T}$), à quantités adsorbées constantes. Si Qst est indépendante de la température, les courbes isostères doivent être linéaires, ce qui est le cas dans la présente étude.

III. Résultats et discussions :

III.1. Caractérisation

III.1.1. Diffraction des rayon X:

Les diffractogrammes de NaX, Cr(39)X, Ni(40)X, et CrNi(39)X sont regroupés dans la figure 2. L'examen des diffractogrammes montre que certains pics de faible intensité, caractéristiques des zéolithes X, ont disparu après l'échange. Cette évolution peut être attribuée par la distribution des cations Cr^{3+} et Ni^{2+} dans des sites forcément différents à ceux occupés par Na^{+}. Le même comportement a été observé dans le cas des échanges $Na^{+} \leftrightarrow Zn^{2+}$ et $Na^{+} \leftrightarrow Cu^{2+}$ [16].

Les pics de forte intensité pour la zéolithe de référence NaX (Figure 2.d) pour des valeurs 2 θ : 6,04, 23,27, 26,67 et 30,92° peuvent être assignés aux réflexions (111), (533), (642) et (660) respectivement [16]. Les pics d'intensité moyenne pour les angles 2 θ de valeurs : 9,92, 15,37, 20,03 et 32,05° peuvent être attribués aux réflexions (220), (331), (440) et (550) respectivement.

Pour l'ensemble des échantillons, les pics de forte et de moyenne d'intensité, caractéristiques de la zéolithe NaX, persistent après la réaction d'échange. Le remplacement de Na^{+} par Ni^{2+} et/ou Cr^{3+} n'affecte pas la structure de la zéolithe X, à l'exception de CrNi(39)X (Figure 2. c) où une légère diminution de l'intensité des réflexions est observée. Ceci peut être expliquer du fait de la diminution du nombre de cations Na^{+} dans un plan réticulaire et par maille, autrement dit, le remplacement de sodium par Ni^{2+}et Cr^{3+}nécessite le départ de deux ou trois Na^{+}.

III.1.2. Caractérisation morphologique:

Les clichés relatifs à la NaX, Ni(40)X, Cr(39)X et CrNi(39)X sont représentés sur la figure 3. Ces clichés montrent que l'échange ionique n'affecte pas les propriétés morphologiques des cristallites zéolithiques.

Quelque soit l'échantillon, nous avons affaire à des cristallites de type bipyramide à base carrée, de forme régulière dont la taille varie entre 1−2 μm. Le même résultat a été observé dans le cas de NaX échangé par Zn^{2+}et/ou Cu^{2+} [17]. L'analyse MEB est un outil puissant qui permet de de vérifier si la morphologie d'un matériau est maintenueaprès modification [18].

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

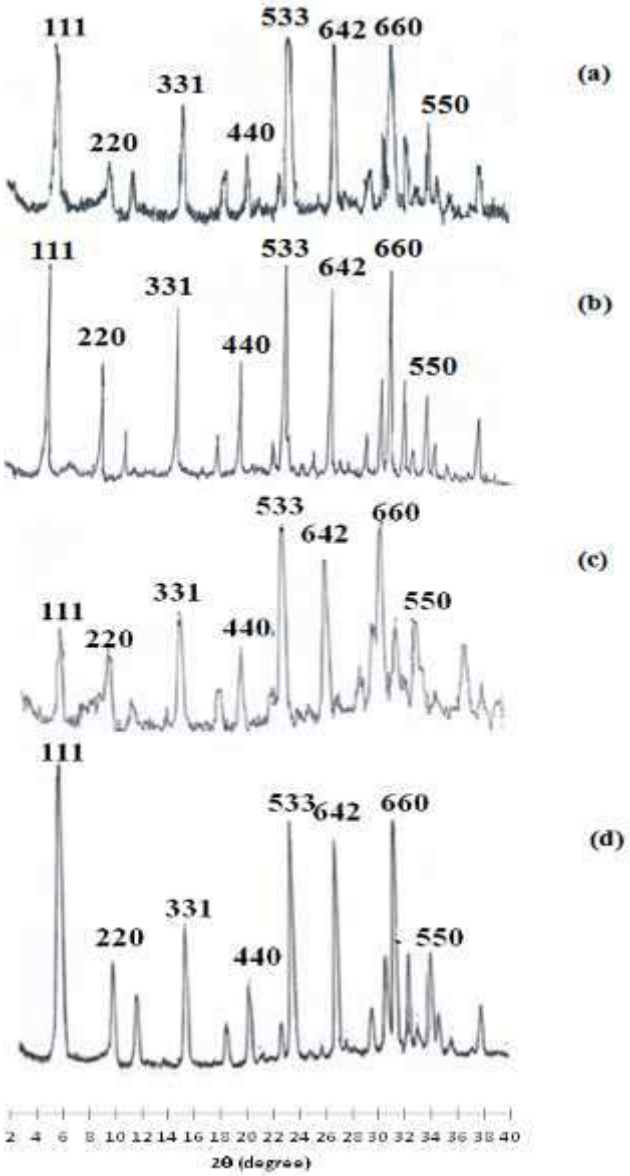


Figure 2: Diffractogrammes de : (a) Cr(39)X; (b) Ni(40)X; (c) CrNi(39)X et (d) NaX.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

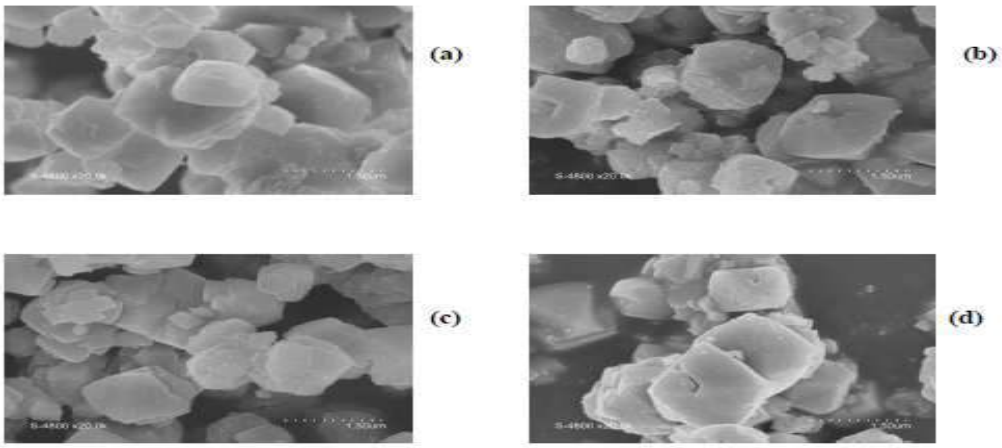


Figure 3: Clichés MEB: (a) NaX; (b) Ni(40)X; (c) Cr(39)X et (d) CrNi(39)X.

III.1.3. Etude texturale par adsorption d'azote

L'adsorption de N_2 est une méthode de caractérisation plus fine que la DRX, elle permet de vérifier si la capacité d'adsorption est maintenue, autrement dit, si la structure cristalline est conservée. Les isothermes d'adsorption d'azote sur les zéolithes NaX, Ni(40)X, Cr(39)X et CrNi(39)X sont représentées sur la figure 4, est tracés en coordonnées volume adsorbée = f (pression relative), sont proches du type I de la classification de Brunauer et al. [19] avec une contribution minime du type II. Les types I et II sont respectivement caractéristiques des micropores et des surfaces externes des cristallites zéolithiques.

A partir de la figure 4, on constate que la courbe relative à CrNi(39)X tend vers celle de Cr(39)X jusqu'à P/P_s=0,3. Ceci indique que le comportement de CrNi(39)X est régit par les ions chrome pendant le remplissage de micropores. Sachant que le remplissage des micropores s'achève pour $P/P_s \cong 0,3$, au–delà, l'adsorption s'effectue à l'extérieur des micropores, qui s'apparente à une isotherme du type II. Pour les échantillons étudiés, la quantité adsorbée, entre $P/P_s = 0,3$ et 0,94, est relativement faible, autour de 10%, par rapport à celle adsorbée à l'intérieur des micropores (Tableau 2). Sachant que ces derniers sont saturés dès les plus faibles pressions relatives, la différence de quantité adsorbée, entre $P/P_s = 0,3$ et 0,94, peut être attribuée à la quantité adsorbée sur la surface externe des cristallites zéolithiques. Nous pouvons affirmer que l'adsorption de N_2 sur Cr(39)X, CrNi(39)X et Ni(40)X, se produit principalement dans les micropores.

Zéolithe	Quantité adsorbée ($Q_{0,3}$) à P/P_s* = 0,3 (cm^3 TPN.g^{-1})	Quantité adsorbée ($Q_{0,94}$) à P/P_s = 0,94 (cm^3 TPN.g^{-1})	% adsorbé hors micropores $[(Q_{0,94} - Q_{0,3})/ Q_{0,3}].100$ (%)
NaX	209,0	218,8	4,7
Cr(39)X	157,0	183,7	17,0
Ni(40)X	188,1	196,2	4,3
CrNi(39)X	145,8	163,0	11,8

* P_s: pression de saturation de l'azote (754,5 mm Hg à T = 77,3 K)

Tableau 2: Capacité d'adsorption à l'intérieur et hors micropores.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

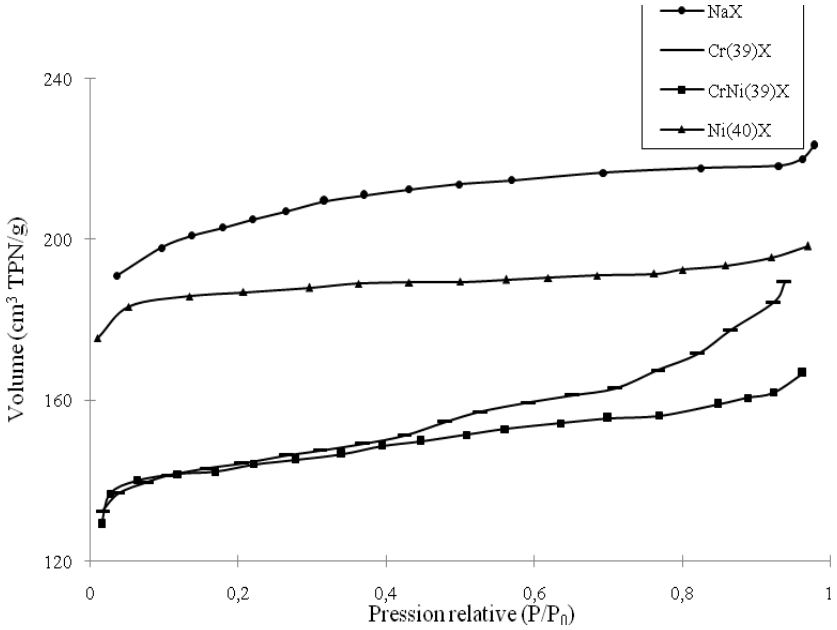


Figure 4 : Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K sur: NaX; Cr(39)X; Ni(40)X et CrNi(39)X.

III.2. Adsorption de propane et propylène

Les isothermes d'adsorption de C_3H_8 et C_3H_6 par les matériaux : NaX, Cr(39)X , Ni(40)X et CrNi(39)X sont représentées en coordonnés n (quantité adsorbée) = f (pression relative), sur la figure 5. Les isothermes ont été obtenues aux températures 293 et 323K, la gamme de pressions explorée variant de 0 à 400 mbar. Les échantillons ont été choisis sur la base d'un taux d'échange presque identique.

En coordonnés $n = f(P/P_0)$, les isothermes obtenues sont de type I d'après la classification de Brunauer. Ce résultat est classique pour les solides microporeux tels que les zéolithes [20–22]. Ces isothermes présentent leur concavité vers l'axe des abscisses ainsi qu'un palier horizontal pour les pressions élevées. Cela indique que le propane et le propylène s'adsorbent dans le volume microporeux des solides. A des pressions relativement basses, l'adsorption est importante. Elle caractérise ainsi des systèmes adsorbat–adsorbant dit favorables [23].

La figure 5 montre que l'adsorption du propane et propylène est plus importante à basse température. A titre d'exemple, l'échantillon CrNi(39)X adsorbe 12,89 et 9,51 molécule de C_3H_6 par maille élémentaire à 293 et 323K respectivement, sous une pression relative de 0,04. Cette observation confirme le caractère physique des interactions mise en jeu lors de l'adsorption.

Les résultats montrent également qu'à la même température, le propylène s'adsorbe plus par rapport au propane. Cette différence peut s'expliquer du fait que les métaux de transitions Cr^{3+} et Ni^{2+} forment un complexe π avec la double liaison du propylène et interagissent avec le propane par des interactions faibles de types Van Der Waals. Cela conduit à une plus grande affinité en faveur du propylène [24]. Les deux types d'interactions, π complexation et l'interaction de Van Der Waals, sont des interactions physiques. Une comparaison entre l'échange binaire et ternaire est représentée sur la figure (5.e) et (5.f). Cette comparaison montre que la courbe relative de CrNi(39)X converge vers celle de Cr(39)X. Par conséquent, Cr(39)X et CrNi(39)X interagissent avec les hydrocarbures par les mêmes entités, probablement les cations Cr^{3+}. La même constatation a été établie pour l'adsorption de l'azote. Dans une étude précédente, il a été prouvé que CrNi(39)X et Cr(39)X ont les mêmes sites acides de lewis [25]. Egalement, Truit et al [26] démontrent que les sites les plus forts sont les

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

responsables de l'activation des paraffines, ce sont les sites de Lewis associés aux cations de compensations.

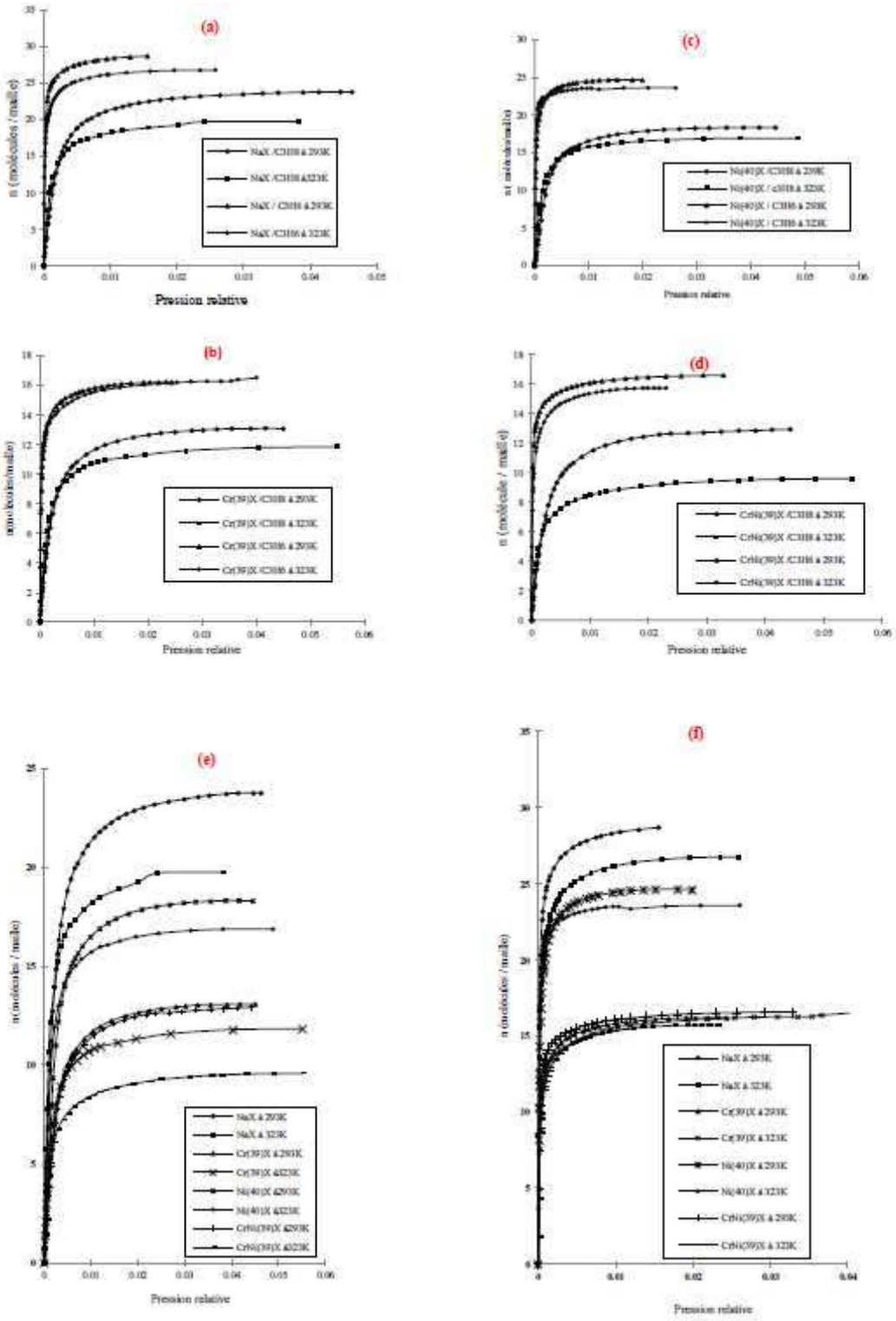


Figure5 : Isothermes d'adsorption de C_3H_Y sur M(x)X : (a) NaX ; (b) Cr(39)X ; (c) Ni(40)X ; (d) CrNi(39)X ; (e) cas de comparaison pour C_3H_8 ; (f) cas de comparaison pour C_3H_{6-}.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

III.3. Chaleur isostérique

L'évolution de la chaleur isostérique Q_{st} en fonction de la quantité de propane adsorbé (figure 6a), présente un profil plat, témoignant des interactions non spécifiques de types électrostatiques entre C_3H_8 et les zéolithes $M^{n+}X$. L'étude de Fisher [27] a également reporté une absence d'interactions spécifiques pour l'adsorption du propane.

La figure 6b, représente la courbe de la chaleur isostérique en fonction de la quantité adsorbée de propylène. La courbe relative à la zéolithe NaX présente une décroissance continue, de 46,076 kJ.mol^{-1} jusqu'à 33,846 kJ.mol^{-1}. Cette nette décroissance de la chaleur isostérique, au fur et à mesure que la quantité adsorbée augmente, est attribuée à l'interaction des ions Na^+ avec les molécules de C_3H_6. Le même profil de la chaleur isostérique, ainsi obtenu, a été retrouvé dans le cas de l'adsorption de CO_2 sur NaX [28]. La valeur de Q_{st} de la NaX, extrapolée à quantité adsorbée nulle, est égale à 47,51 kJ.mol^{-1}. Cette dernière est en bon accord avec celle trouvés par Lamia [29,30], soit 44,2 kJ.mol^{-1} pour la 13X.

La courbe relative à adsorption du propylène par Cr(39)X (figure 6b) diminue de façon continue de 44,8 à17,7 kJ.mol^{-1}. Cette diminution peut être attribuée aux interactions spécifiques entre les cations chrome et le propylène par le biais de l'orbitale π. En effet, la polarisation de la double liaison par les cations induit à des interactions spécifiques entre la zéolithe étudiée et le gaz adsorbé [30].

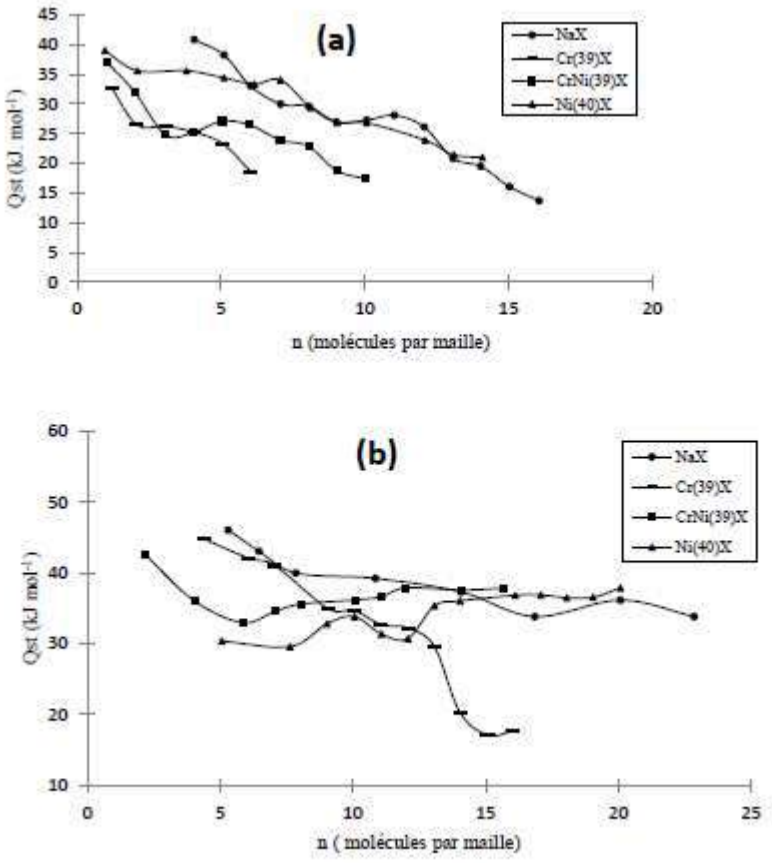


Figure 6: Chaleur isostérique pour adsorption: (a) C_3H_8; (b) C_3H_6.

III.4. Interprétation des isothermes d'adsorption

III.4.1. Modèle de Sips

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

L'équation de Sips permet d'avoir une bonne représentation des couples $M^{n+}X$ /C_3H_8 et $M^{n+}X$ /C_3H_6 où M^{n+}=Cr^{3+} et/ou Ni^{2+}. Les valeurs des erreurs moyennes (tableau 3) sont relativement basses inferieur à 3,50% pour le propylène. En dépit d'une erreur relative moyenne (Erm%) atteignant les 10% pour le propane, le coefficient de détermination reste adéquat. Un bon accord, entre les isothermes expérimentales et le modèle de Sips, a aussi été trouvé, dans le cas de l'adsorption de CO_2 /NaX, CO_2 /Ni(*x*)X, CO_2/Cr(*x*)X et CO_2 /CrNi(*x*)X[31]. Egalement, l'adsorption de C_3H_y par Zn(*x*)X, Cu(*x*)X et ZnCu(*x*)X [17], CO_2 par Zn(*x*)X et Cu(*x*)X [25] et de NH_3 par Co(*x*)A et Y(*x*)L [32].

Au fur et à mesure que la température augmente, la constante A (représentative de la force d'adsorption) diminue indiquant une interaction adsorbat–adsorbant de plus en plus faible. Avec l'augmentation de la température, l'agitation thermique des molécules adsorbées, au sein des cavités zéolithiques, augmente. La phase adsorbée aurait ainsi une plus grande propension à la mobilité à l'intérieur de la zéolithe, au détriment de l'interaction site–adsorbat.

Quelque soit l'adsorbat considéré, l'interaction C_3H_y-NaX est la plus forte. Ceci s'expliquerait par la multitude de cations Na^+ présents dans la zéolithe de référence et qui occupent différents sites cationiques parmi lesquels ceux de type III, responsables du caractère hétérogène de l'adsorption [32]. Les zéolithes échangées réagissent par contre différemment avec les molécules adsorbées, car C_3H_8 est symétrique et apolaire tandis que C_3H_6 est très polarisable à cause de la liaison π.

Lorsque la constante **c** est égale à **1**, l'équation de Sips se réduit à celle de Langmuir. Dans cet ordre d'idées, l'écart par rapport à **1**, pourrait être considéré comme étant une mesure de la déviation du modèle de Sips vis-à-vis de celui de Langmuir. Il est raisonnable d'admettre que cette déviation consiste, du point de vue phénoménologique, en l'existence d'interactions adsorbat–adsorbat minoritaires. Les valeurs de **c** divergent par rapport à **1**, quelque soit l'adsorbat. Ceci montrerait que la phase adsorbée, à faible quantité, est localisée sur des centres d'adsorption et qu'elle est sujette à des interactions adsorbat–adsorbat minoritaires.

Zéolithes	T (K)	Coefficient de détermination	Equation d'isotherme	Erreur relative moyenne (%)	A	C	adsorbat
NaX	293	0,9924	Y= 0,9926X-2,1023	2,017	0,1221	0,9926	**C_3H_8**
NaX	323	0,9964	Y= 1,0176X-3,4756	4,02	0,0309	1,0176	
Cr(39)X	293	0,9983	Y= 1,0197X-2,4851	1,84	0,0833	1,0197	
Cr(39)X	323	0,9945	Y= 0,9976X-3,5367	10,75	0,0291	0,9976	
Ni(40)X	293	0,9976	Y= 1,0199X-2,2482	1,26	0,1055	1,0199	
Ni(40)X	323	0,9894	Y= 1,0434X-3,8286	8,06	0,0217	1,0434	
CrNi(39)X	293	0,9953	Y= 0,9605X-2,2838	1,63	0,1018	0,9605	
CrNi(39)X	323	0,991	Y=0,9831X-3,5024	7,41	0,0301	0,9831	
NaX	293	0,9718	Y= 0,9513X-0,1347	1,32	0,8739	0,9513	**C_3H_6**
NaX	323	0,9729	Y= 0,903X-1,2549	2,83	0,2851	0,903	
Cr(39)X	293	0,9571	Y= 0,8021X-0,681	2,74	0,5061	0,8021	
Cr(39)X	323	0,9876	Y= 0,9361X-1,5734	2,12	0,2073	0,9361	
Ni(40)X	293	0,9589	Y= 0,9862X-0,1703	0,95	0,8434	0,9862	
Ni(40)X	323	0,9909	Y= 0,9782X-1,32	1,78	0,2671	0,9782	
CrNi(39)X	293	0,9467	Y= 0,8756X-0,4881	2,31	0,6137	0,8756	
CrNi(39)X	323	0,9806	Y= 0,8917X-1,4122	3,40	0,2436	0,8917	

Tableau 3 : Paramètres de linéarisation du modèle de Sips.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

III.4.2. Modèle de Toth

Le modèle de Toth, équation qui comprend trois paramètres K, m et n_s ajustables qui ne peuvent pas être ajustés par régression linéaire permet d'avoir une très bonne représentation des couples C_3Hy-$M^{n+}(x)X$ avec $M^{n+}= Cr^{3+}$et/ou Ni^{2+} (tableau 4).

Le coefficient de détermination et l'erreur relative moyenne ont été également calculés comme un indicateur d'ajustement des données expérimentales au modèle proposé. Sur la base des erreurs relatives moyennes qui ne dépassent pas 6% pour un coefficient de détermination de 0,99 (tableau 4). L'équation de Toth permet d'avoir une bonne représentation de nos échantillons étudiés. Il semblerait ainsi que le modèle de Toth convient non seulement dans le cas de l'échange binaire mais aussi pour l'échange ternaire. Une bonne corrélation entre les isothermes expérimentales et celle du modèle de Toth a été trouvées dans le cas de l'adsorption de CO_2 sur les systèmes Cr(x)X, Ni(x)X et CrNi(x)X [25] et également pour l'adsorption de propane et propylène sur le charbon active [26].

la capacité de la monocouche (n_s) diminue avec l'augmentation de la température, cela indique qu'une basse température favorise l'adsorption du propane et du propylène. Ce comportement, confirme le caractère physique mise en jeu lors de l'adsorption de paraffines et d'oléfines. La même observation a été établie pour l'adsorption de CO_2 par les zéolithe NaX échangées [28].

Le produit (n_S K) constitue la pente de la loi d'Henry (k_H). Cette pente est liée à l'interaction d'un adsorbat avec la surface. Une valeur élevée de k_H indique une forte interaction adsorbat–adsorbant. D'après le tableau 4, le produit n_S K diminue avec l'augmentation de la température, quel que soit l'échantillon considéré. Cette évolution confirme à nouveau le caractère physique de l'adsorption de propane et propylène sur les zéolites X échangées. On constate aussi des valeurs de K_H élevés pour le propylène, indiquant une forte interaction pour les systèmes C_3H_6-M^{n+}(x)X avec $M^{n+}=Cr^{3+}$ et/ou Ni^{2+}. Les valeurs de K_H du propane sont nettement plus faible que celle du propylène, indiquant la faible interaction mis en jeu entre C_3H_8 et M(x)X.

Zéolithe	T(K)	n_S (molec par maille)	K ($mbar^{-1}$)	n_S*K(K_H)	m	R^2	Erm%	adsorbant
NaX	293	24,11	0,026	0,627	1,255	0,999	2,9	
NaX	323	20,03	0,125	2,504	1,020	0,997	2,1	
Cr(39)X	293	13,47	0,023	0,309	1,228	1,000	4,7	
Cr(39)X	323	11,90	0,078	0,928	1,148	0,999	1,5	
Ni(40)X	293	18,40	0,019	0,349	1,580	0,999	4,3	**C_3H_8**
Ni(40)X	323	17,12	0,094	1,609	1,140	0,999	1,1	
CrNi(39)X	293	13,22	0,021	0,277	1,282	0,999	5,9	
CrNi(39)X	323	9,996	0,123	1,229	0,836	0,999	0,9	
NaX	293	30,03	4,501	135,165	0,557	0,999	0,2	
NaX	323	27,80	0,771	21,433	0,632	1,000	0,4	
Cr(39)X	293	16,67	0,337	5,617	0,753	1,000	0,5	
Cr(39)X	323	17,08	2,891	49,378	0,525	0,993	1,1	
Ni(40)X	293	25,22	0,401	10,113	0,810	1,000	0,5	**C_3H_6**
Ni(40)X	323	23,67	2,326	55,056	0,833	0,995	0,4	
CrNi(39)X	293	17,371	7,355	127,766	0,489	0,998	0,4	
CrNi(39)X	323	16,57	0,533	8,831	0,630	0,999	0,8	

Tableau 3 : Paramètres de linéarisation du modèle de Toth.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Conclusion:

Le remplacement de Na^+ par Ni^{2+} et/ou Cr^{3+}, dans la zéolithe NaX, affecte profondément ses propriétés adsorptives. Les isothermes d'adsorption de C_3H_8 et C_3H_6 par NaX, Cr(39)X, Ni(40)X et CrNi(39)X sont de type I, indiquant que ces deux gaz s'adsorbent dans le volume microporeux des échantillons zéolithiques. L'adsorption du propane et propylène est plus importante à basse température ce qui confirme le caractère physique des interactions mise en jeu lors de l'adsorption. À la même température, C_3H_6 s'adsorbe plus par rapport au C_3H_8, cette différence peut s'expliquer du fait que les métaux de transitions Cr^{3+} et Ni^{2+} forment un complexe π avec la double liaison du propylène et interagissent avec le propane par des interactions faibles de types Van Der Waals. Cela conduit à une plus grande affinité en faveur du propylène. Les deux types d'interactions, π complexation et l'interaction de Van Der Waals, sont des interactions physiques.

La comparaison entre l'échange binaire et ternaire montre que le comportement relative à CrNi(39)X converge vers celle de Cr(39)X. Par conséquent, Cr(39)X et CrNi(39)X interagissent avec les hydrocarbures par les cations Cr^{3+}.

L'évolution de la chaleur isostérique (Q_{st}) en fonction de la quantité de propane adsorbé présente un profil plat, témoignant des interactions non spécifiques de types électrostatiques entre C_3H_8 et les zéolithes $M^{n+}(x)X$. La chaleur isostérique en fonction de la quantité de propylène adsorbé sur la CrNi(39)X aun comportement intermédiaire entre celui de Cr(39)X et Ni(40)X. Ce dernier est du à une interaction spécifique entre le propylène et les ions Cr^{3+}.

L'équation de Toth a permis d'avoir un meilleur ajustement des données d'adsorption, comparativement à celle de Sips. Ce modèle convient non seulement dans le cas de l'échange binaire mais aussi pour l'échange ternaire.

References:

[1] Choi, B. U.; Choi, D. K.; Lee, Y. W.; Lee, B. K.; Kim, S. H.J. Chem. Eng. Data 2003, 48, 603.
[2] Grande, C. A.; Silva, V. M. T. M.; Gigola, C.; Rodrigues, A. E.Carbon 2003, 41, 2533.
[3] Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. Ind. Eng. Chem.Res. 2004, 43, 8057.
[4] Iucolano, F.; Aprea, P.; Caputo, D.; Colella, C.; Eic, M.; Huang,Q. Adsorption 2008, 14, 241.
[5] Bao, Z.; Alnemrat, S.; Yu, L.; Vasiliev, I.; Ren, Q.; Lu, X.; Deng, S.Langmuir 2011, 27, 13554.
[6] Fischer, M.; Gomes, J. R. B.; Froba, M.; Jorge, M. Langmuir 2012, 28, 8537.
[7] Rubes, M.; Wiersum, A. D.; Llewellyn, P. L.; Grajciar, L.; Bludsky,O.; Nachtigall, P. J. Phys. Chem. C 2013, 117, 11159.
[8] Naghsh, M.; Sadeghi, M.; Moheb, A.; Chenar, M. P.;Mohagheghian, M. J.Membr. Sci. 2012, 423−424, 97.
[9] Padin, J.; Rege, S. U.; Yang, R. T.; Cheng, L. S. Chem. Eng. Sci. 2000, 55, 4525.
[10] Zhang, J.; Burke, N.; Yang, Y. J. Phys. Chem. C 2012, 116, 9666.
[11] Sad, M. R.; Querini, C. A.; Comelli, R. A.; Figoli, N. S.; Parera, J.M. Appl. Catal., A 1996, 146, 131.
[12] Giannakopoulos, I. G.; Nikolakis, V. J. Membr. Sci. 2007, 305, 332.
[13] Bernas. B., Anal. Chem. 1968, 40, 1682.
[14] Sips. R., J. Chem. Phys. 1948, 16, 491.
[15] Toth. J., Acta. Sci. Hung. 1971, 69, 311.
[16] Khelifa. A., Bencheida. L., benmaamar. Z., Derriche. Z., Ann. Chim. Sci. Mater. 2006, 31, 11.
[17] Hammoudi. H., Bendenia. S., Marouf-Khelifa.K., Marouf. R., Schott .J., Khelifa. A., Microporous Mesoporous Mater. 2008, 113, 343.
[18] Gupta. V. K., Saleh.T. A., Environ. Sci. Pollut. Res. 2013, 20, 2828.
[19] Brunauer. S., Emmet P.H., Teller. E., J. Am. Chem. Soc. 1940, 62, 1723.
[20] Barrer R.M., Coughlan B., Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind. 1968, 233.
[21] Cruchaudet J., Simonot-Grange M.H., Cointot A., Bull. Soc. Fr. 1973, 11, 2936.
[22] Avgul N.N., Aristov B.G., Kiselev A.V., Kurdyukova L.Ya, Russ. J. Phys. Chem. 1968, 42, 1424.
[23] De Vaut , J. Am. Chem. Soc. 1943, 65, 532.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

[24] Van Miltenburg. A., Gascon. J., Zhu. W., Kapteijn. F., Moulijn. J. A., Adsorption. 2008, 14, 309.
[25] Bendenia. S., Batonneau-Gener. I., Comparot. J. D., Marouf–Khelifa. K., Hammoudi. H., Khelifa. A., Microporous Mesoporous Mater. 2012, 159, 111.
[26] Truitt. M. J., Toporek. S. S., Rovira–Hernandez.V, Hatcher. K., White J. L.,, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 11144.
[27] Fischer. M., Gomes. J. R. B., Froba M., Jorge M., Langmuir. 2012, 28, 8537.
[28] Dunne J.A., Mariwala R., Rao M., Sircar S., Gorte R.J., Myers A.L., Langmuir. 1996, 12, 5888.
[29] Lamia. N., Wolff. L., Leflaive. P., Gomes P.S., Grande C.A., Rodrigues A.E., Sep. Sci. Technol. 2007, 42, 2539.
[30] Aguilar-Armenta. G., Patino–Iglesias. M. E., Langmuir. 2002, 18,7456.
[31] Bendenia. S., Marouf–Khelifa. K., Batonneau–Gener. I., Derriche. Z., Khelifa. A., Adsorption. 2011, 17, 361.
[32] Khelifa. A., Benchehida. L., Derriche. Z. J. Colloid Interface Sci. 2004, 278, 9.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

STUDY OF THE FORMATION MECHANISMS OF POROUS SILICON: EXPERIMENTS AND SIMULATION (KMC)

Sarra BOUCHENDOUKA
Doctoral student, LASICOM, physics department, sciences faculty, university of Blida 1,
e-mail: Bouchendoukasarah@gmail.com

Yasmina BELAROUSSI
Author, MRA, Microelectronics and Nanotechnology Division, Center for Development of Advanced Technologies (CDTA) Baba Hassen – Alger,
e-mail: ybelaroussi@yahoo.fr

Anissa ALI MESSAOUD
Author, MCA, LASICOM, physics department, sciences faculty, university of Blida 1, e-mail: ali_messaoud@yahoo.com

Abstract:
A smart city is an urban area that uses different electronic data collection devices to provide information allowing to treat or manage systems such as circulation, transport systems, power plants and water distribution systems. So, this concept of a smart city integrates various physical devices, based essentially on silicon and porous silicon PSi. The porous silicon, whose morphology is spongy and nanostructured, and resulting from the etching of monocrystalline silicon (Rack 2018), is essential to the realization of optoelectronic and photovoltaic devices, electrical insulation and biochemical sensors. The method of manufacturing PSi, that will be exposed in this article, is the chemical anodization (Belaroussi, 2020). This method allows access to a wide range of surface morphology which will be exploited by the KMC numerical simulation whose role is to control and optimize the experimental parameters, through in situ monitoring of the mechanisms of formation of PSi, at atomic scale. The originality of this work consists of the complementarity between experiments and numerical simulation. In this article we also give a brief overview on the KMC method applied to porous silicon.

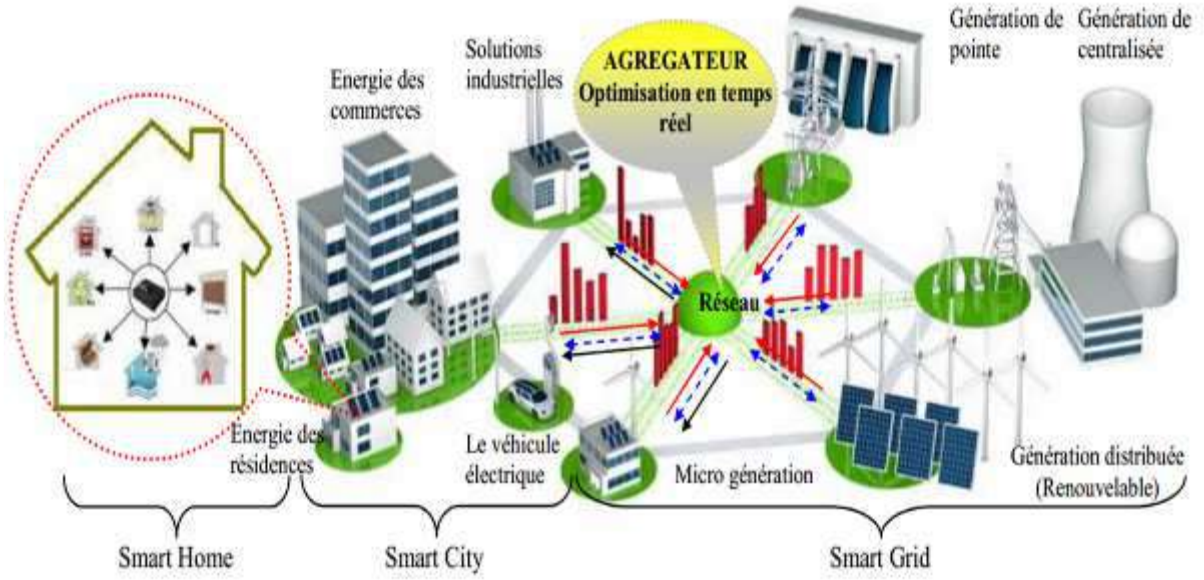
Key words: Porous Silicon (PSi), Chemical Anodization, modeling and simulation, Kinetic Monte Carlo, micro and optoelectronic devices

Introduction:

Une ville intelligente (figure 1) est une zone urbaine qui utilise différents dispositifs électroniques de collecte de données pour fournir des informations permettant de traiter ou de gérer efficacement les systèmes tels que les systèmes de circulation et de transport, les centrales électriques, les réseaux d'approvisionnement en eau, ….etc,.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760





(B)

Fig1. (A): CONCEPT D'UNE VILLE INTELIGENTE (SMART CITY), (B): SERVICES CONCERNES PAR LA CONCEPTION D'UNE CITE INTELIGENTE

Problématique :

En effet, ce concept d'une ville intelligente intègre divers dispositifs physiques basés essentiellement sur le silicium et le silicium poreux (SiP). Ce dernier dont la morphologie spongieuse et nano structurée, issu de la gravure du silicium monocristallin, est propice à la

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

réalisation des dispositifs optoélectroniques ou photovoltaïques, isolation électrique, capteurs biochimiques et les micro systèmes séparatifs.

La méthode de fabrication du SiP qui sera exposée dans cet article étant l'anodisation chimique. Cette méthode permet l'accès à un large éventail de morphologie de surface qui sera exploité par la simulation numérique KMC dont le rôle est de contrôler et d'optimiser les paramètres expérimentaux à travers le suivi in situ et à l'échelle atomique des mécanismes de formation du SiP.

L'originalité de ce travail réside dans la complémentarité entre expériences et simulation numérique. Dans cet article nous donnons aussi un bref aperçu sur la méthode KMC appliqué au silicium poreux

Méthode de fabrication du SiP:

La technique utilisée dans la fabrication du silicium poreux, présentée dans cet article, étant la gravure électrochimique du silicium en solution d'acide Fluorhydrique (HF) de 50 % et d'éthanol (Figure 2) . Le substrat utilisé étant une plaquette de silicium (wafer) standard de type P orienté (100). L'établissement d'un courant entre les deux électrodes déclenche le processus d'anodisation.

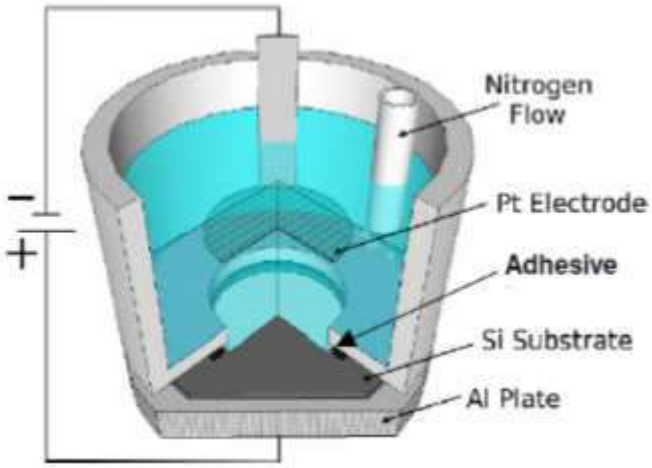


Fig2. CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE UTILISÉE DANS LA GRAVURE CHIMIQUE DU SiP

Le silicium poreux fabriqué a une permittivité dont la valeur est entre celle de l'aire ($\varepsilon_r = 1$) et du Silicium ($\varepsilon_r = 11{,}7$), cela dépend de la porosité obtenue. La morphologie des pores est déterminée à l'aide d'un certain nombre de facteurs telle que le type et le niveau de dopage dans le substrat de silicium ainsi que les paramètres électrochimiques (Belaroussi, 2013).

Les paramètres utilisés pour l'anodisation du silicium poreux formé sont : la résistivité, la densité de courant et le temps d'anodisation. La couche de Silicium microporeuse avant et après l'oxydation est caractérisée par la spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) , la

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

diffraction des Rayon X et les spectres FTIR. Les propriétés étudiées du silicium poreux sont comparées avec celle d'un substrat de silicium de haute résistivité (HR).

Méthode de simulation de SiP:

La simulation numérique, à base de la méthode KMC (Kinetic Monte Carlo), est devenue un outil indispensable pour les sciences des matériaux. Elle a comme but de reproduire des processus hors-équilibre, de visualiser une évolution correcte, en temps du système simulé et d'observer, à echelle atomique, les phénomènes qui affectent les proprietés du matériaux obtenus.

Le travail de simulation développé est basé essentiellement sur les données expérimentales sus citées. Le temps est un paramètre important pour la gestion des événements ayant lieu sur la surface. Celui-ci est défini par un tirage aléatoire de Monte Carlo et est déterminé suivant la loi (Madhukar, 1986) :

$$t_i = -\frac{1}{p} Lnz_i$$

z_i est un nombre aléatoire uniformément répartit entre 0 et 1, p est la probabilité de réalisation de l'événement par unité de temps (sa valeur est de l'ordre de 0.5) . Pour les événements de surface, les probabilités de transition (Joyce, 1974) sont exprimées à partir de la loi d'Arrhenius:

$$p = \nu \quad e^{-\frac{\Delta E}{K_B \cdot T}}$$

ν est la fréquence de vibration des atomes du substrat, K_B est la constante de Boltzman, T est la température du substrat et ΔE représente l'énergie d'activation de l'événement. Le programme de déroulement de la simulation est schématisé sur la figure 3..

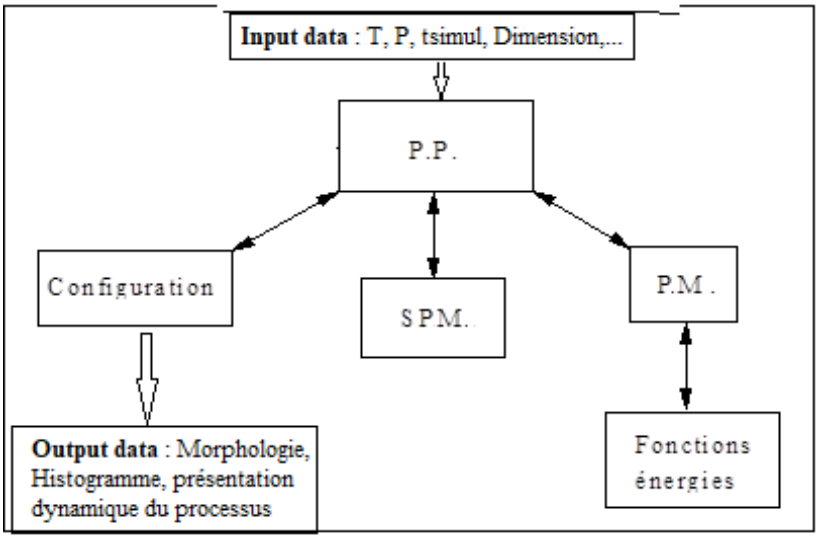


Fig3. Organigramme général de la Simulation

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Le programme principale ''PP.'' lit toutes les données (input data) , mémorise la configuration initiale du substrat et le voisinage des sites de la surface au cours des réactions, calcule la séquence temporelle des atomes, établit une communication avec les autres programmes et génère le calendrier du déroulement des événements.

Le programme ''Configuration'' réactualise l'état d'occupation de la surface (par SiH ou SiF) en insérant l'événement en cours. Le programme ''SPM.'' recherche les sites à probabilités modifiées, et le programme ''PM.'' calcule les énergies d'activation nécessaires aux différents évènements de surface sus cités et attribue une probabilité à chacune d'elle. Il établit aussi le calendrier des évènements de surfaces.

Les résultats de simulation seront présentés en forme de morphologie de surface. L'image sera visualisée en dynamique depuis l'arrivée du premier atome sur la surface jusqu'à la fin de la simulation. Les résultats de simulations ne font pas l'objet de cet article. Seule une la méthodologie de KMC est présentée.

Résultats et discussions :

La morphologie du silicium poreux obtenue a été caractérisée expérimentalement par le SEM (Scaning Electron Microscope). L'image obtenu est visualisée sur la figure 4. Sur ces images le diamètre des pores est mesuré. Il est compris entre 1 et 5 nm. Ce résultat est obtenu pour les conditions de résistivité du substrat variant entre 1 et $10\,\Omega \cdot \mathrm{cm}$ et densité de courant de l'ordre de $15\ \mathrm{mA} \cdot \mathrm{cm}^{-2}$. L'épaisseur de la couche du silicium poreux obtenue est d'environ 50 µm pour ces mêmes conditions.

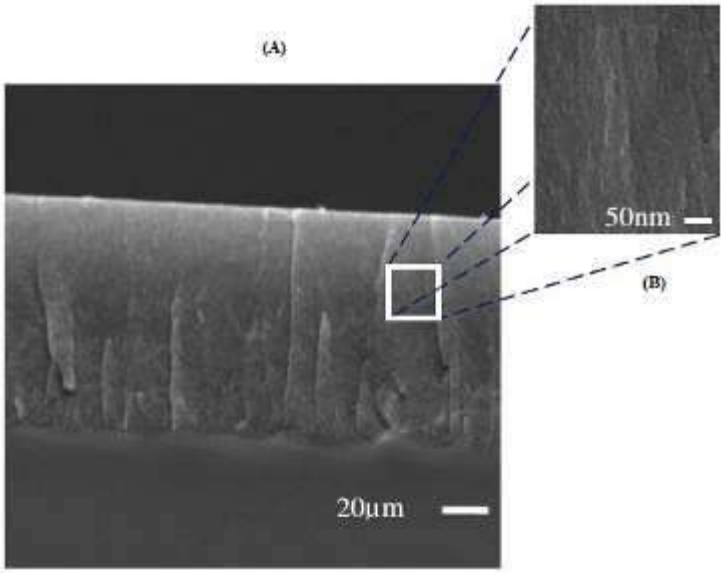


Fig4. (A) image SEM d'une couche de si poreux (Belaroussi, 2013)
(B) visualisation zoomée d'un micropore.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Il a été remarqué que la profondeur des pores varie en fonction du temps du processus électrochimique.

Les spectres FTIR (Fourier Transform Infra-Red Spectrometry), largement utilisée pour caractériser les propriétés de liaison des surfaces du silicium poreux, sont présentés sur la figure 5.

.

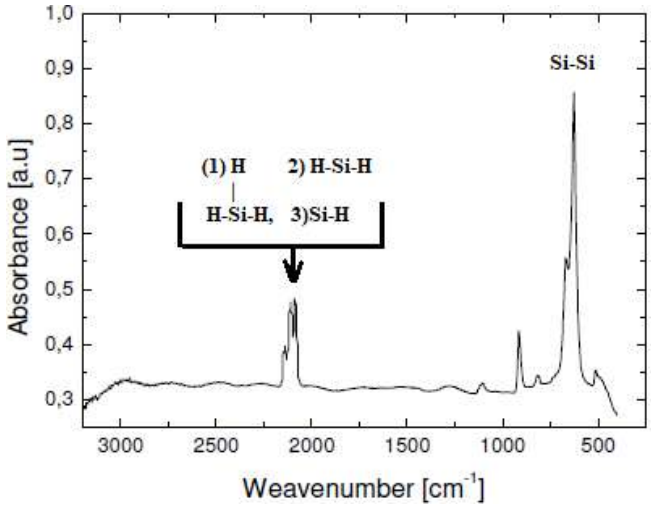


Fig5. Spectres FTIR de la couche du Silicium poreux (Belaroussi, 2013)

Les spectres infrarouges du silicium ont été mesurés en mode d'absorption, par rapport à un seul échantillon de cristal de silicium. Il a été observé ce qui suit :

- Un pic intense au voisinage de la fréquence **611 cm^{-1}** correspondant à la vibration d'étirement du **Si-Si**,
- Le silicium poreux est généralement mis en évidence par les vibrations d'étirement de **Si-H**, **Si-H$_2$** et **Si-H$_3$** respectivement à **2110**, **2087** et **2140 cm^{-1}** [13,14].
- La torsion et les modes de rotations ont été observés à **665** et **512 cm^{-1}** respectivement.

En simulation, nous avons recensé les mechanisms elementaries intervenant dans la formation du silicium poreux , comme le montre la figure 6, à savoir : (a) adsorption du HF sur le silicium, (b) reaction d'un ion de fluor avec les liaisons pendants (l'hydrogènées) du silicium , (c) arrachage d'un atome de silicium ayant les quatres liaisons liées aux ions de fluor, (4) diffusion en surface des ions de fluor,…etc

Nous avons aussi determiné toutes les transitions possibles du système, à travers la réalisation successive des evenements suscités: d'où i= 1, … … N (avec N est le nombre total des transitions). Reste à determiner les energies relatives à chaque evenement en surface et en volume via les calcul ab-initio.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

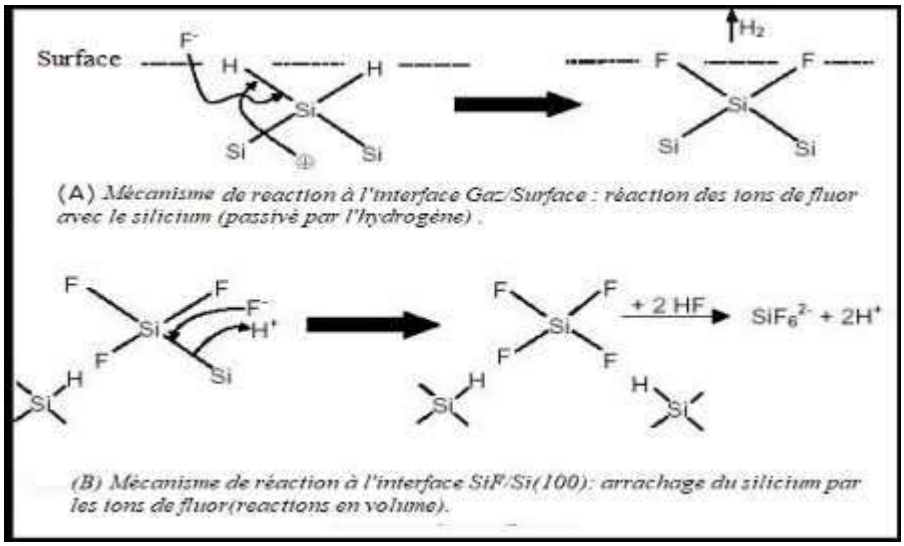


Fig6. Les mécanismes de reaction d'un ion de fluor avec le silicium (A) en surface (B) en volume, lors de la formation du SiP

Conclusion :

Les résultats montrent des morphologies de silicium poreux contrôlables expérimentalement, y compris des micropores spongieux formés sur du silicium de type p.

Une couche de silicium poreux sur substrat standard est une solution technologique efficace pour réduire la distorsion harmonique provenant du substrat. D'après les résultats obtenus, le Si poreux, en ce qui concerne la simplicité de sa fabrication et sa compatibilité avec le traitement CMOS, pourrait être un bon candidat pour les applications RF par rapport au substrat HR-Si riche en pièges

Ainsi, la nécessité des efforts en Multi échelle (regroupant les expérimentateurs et les théoriciens et informaticiens parmi d'autres) dans les travaux de recherche future est devenue incontournable pour l'industrie de la micro-électronique et la technologie de l'information à base du silicium ou silicium poreux.

Références:

Rack M., Belaroussi Y., Ben Ali K., (2018), *Small- and Large-Signal Performance Up To 175 °C of Low-Cost Porous Silicon Substrate for RF Applications,* IEEE transactions on electron devices, vol. 65, NO. 5.

Belaroussi Y., Belaroussi M.T, Scheen G. and all, (2013), *POROUS Si SUBSTRATE: A HIGH--QUALITY AND CHEAP SUBSTRATE FOR ADVANCED RF APPLICATIONS,* Nano Studies 8, 45-52

Belaroussi Y, Scheen G, Saadi A., (2020), *Structural and nanomechanical properties of porous silicon: Cheap substrate for CMOS process industry*, Surf Interface Analysis. Willy 52:1055–1060

Madhukar A. , Ghaisas S.V., (1985), *Implications of the configuration□dependent reactive incorporation growth process for the group V pressure and substrate temperature dependence of III□V molecular beam epitaxial growth and the dynamics of the reflection high□energy electron diffraction intensity ,* Applied Physics Letter 47 (3). 247-249

B.A. Joyce, (1974) *The growth and structure of semiconducting thin films* , Rep. Prog. Phys. 37, 363-460.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Synthèse Saractérisation et Étude Théorique d'un Semi-Conducteur Organique pour la Détermination de Propriétés Optoélectroniques

Argoub Kadda
Dr, Laboratoire de Chimie Organique, Macromoléculaire et Matériaux, Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences et Technologies, Université de Mascara, BP 763, 29000 Mascara, Algérie.
E-mail : argoubkadda@yahoo.fr

Toubal Khaled
Dr, Laboratoire de Synthèse Organique Appliquée, Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université d'Oran 1 Ahmed Ben Bella, 31000, Oran, Algérie.
E-mail : genekhaledo@yahoo.fr

Benkouider Ali Mustapha
Pr, Laboratoire de Chimie Organique, Macromoléculaire et Matériaux, Département de Génie des Procédés, Faculté des Sciences et Technologies, Université de Mascara, BP 763, 29000 Mascara, Algérie.
E-mail : benkouider_ali@hotmail.com

Résumé

Dans ce papier, la synthèse de 5 (2-hydroxybenzylidene) –3–N (4–méthylphényle) –2–thioxothiazolidin–4–onde est rapportée. Les caractérisations spectroscopiques sont réalisées en utilisant différentes techniques savoir IR ; UV et voltamètre cyclique. Le gap optique de ce produit est défini expérimentalement utilisant la méthode de Tauc. Dans ce travail, nous présentons une étude théorique utilisant Gaussienne 09. Des investigations théoriques ont été réalisées en utilisant la méthode de DFT avec 6-31+G(d,p). Les spectres UV, IR, RMN et l'énergie de gap sont calculés et présentés pour être comparés aux données expérimentales. D'autre part, une étude de réactivité est réalisée en utilisant, HOMO, LUMO, énergie de gap, les charges Mulliken, la dureté, la douceur, le moment dipolaire, l'affinité électronique, l'électrophilie. D'après ce que nous avons trouvé, le produit synthétisé possède des bonnes propriétés électroniques, il peut être utilisé dans des dispositifs optoélectroniques. Nous avons trouvé que ce composé a une faible valeur d'énergie de gap. En fin d'après les études expérimentale, théorique et comparative ; ce produit est un semi-conducteur organique qui peut être un bon candidat pour les cellules photovoltaïques.

Mot clé : Rodanine**,** DFT, HOMO, LUMO, énergie de gap, cellules photovoltaïques.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Introduction

La recherche des matériaux pour des applications biologique ou celle qui possèdent des applications industrielles représentent un défi dans ces jours, puisque l'industrie est en développement contenu, cherche toujours des solutions des problèmes rencontrés. Une cellule solaire photovoltaïque organique est composée d'une couche active de matériaux organiques, prise en sandwich entre deux électrodes. Cette couche peut en particulier être composée de polymère semi-conducteur. Cette nouvelle génération de cellules solaires photovoltaïque, repose sur la découverte, en 1977, des polymères semi-conducteurs par A. Mc Diarmid, H. Shirakawa et A. Heeger qui leur a valu en 2000, le prix Nobel de Chimie1. Dans ce demain de recherche on peut trouver des matériaux minéraux. Ce genre des mâtereaux donnes des bons rendements surtout dans les cellules photovoltaïques. Généralement cette industrie est basée sur cette classe des matériaux. A titre d'exemple, les minéraux semi-conducteurs sulfurés, silicium…[1–7]. D'autre part on peut trouver des composés organiques avec une forte délocalisation électronique. [8–12] les composés organiques présentent plusieurs avantages économiques et techniques même pour l'environnement par rapport aux matériaux minéral qui sont polluants.

Synthèse 5 (2-hydroxybenzylidene) –3–N (4–méthyle phényles) –2–thioxothiazolidin–4–onde

Dans un ballon de 50 ml on met 0,1 ml aldéhyde salicylique et 0,08 g de l'acétate de sodium a masse molaire 82,0338g/mol avec 0,4 g de 2–thioxo-3–N, (4–methylphenyl) thiazolidine–4–one a masse molaire 223,31g /mol et 2,5 ml de l'acide acétique comme un solvant, puis le milieu soumis sous agitation magnétique constante à une température entre 80-90 C°. Après 4h d'agitation le produit résultant sous forme d'un solide jaune a été récupéré par une filtration suivie d'un lavage par l'eau distillé, et séchage à l'air libre donnant une poudre jaune avec de rendement 45 □.

Caractérisation de produit synthétisé

Dans ce que suit, les figure 1, 2 et 3 donne un schéma réactionnel pour la molécule synthétisé ; ainsi la caractérisation spectroscopique ^{1H} RMN et ^{13C} RMN respectivement.

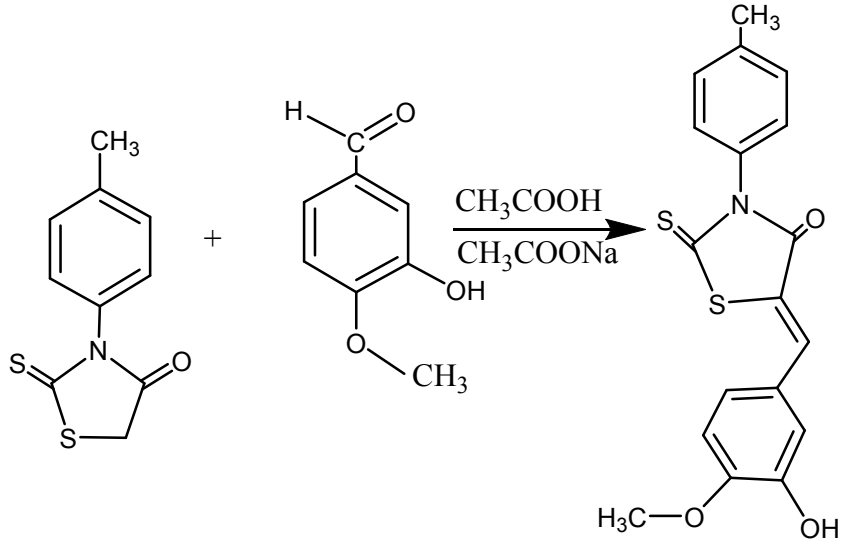


Figure 1 : obtention de 5 (2-hydroxybenzylidene) –3–N (4–methylphenyl)–2–thioxothiazolidin–4–one

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

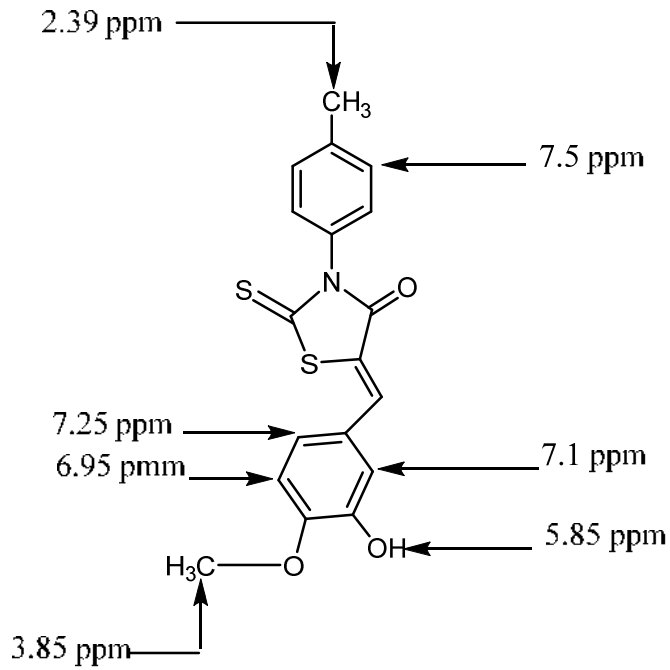


Figure 2: *5 (2-hydroxybenzylidene) –3–N (4–methylphenyl) –2–thioxothiazolidin–4–one RMN H[1]*

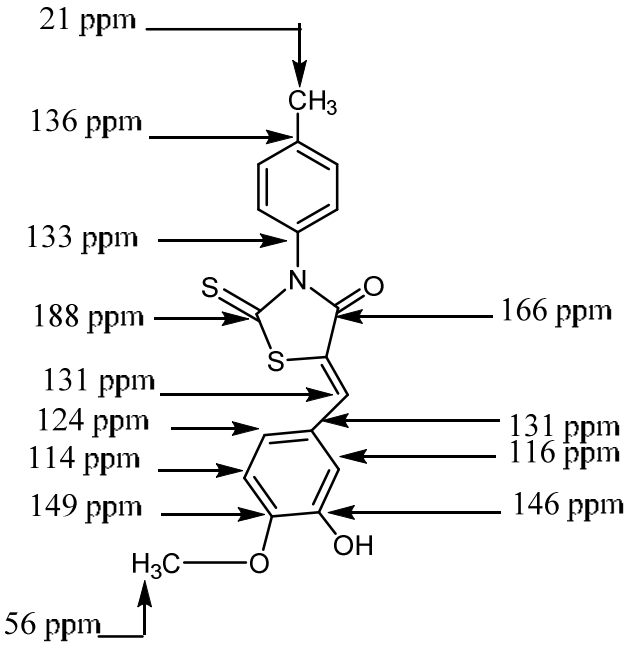


Figure 3: *5 (2-hydroxybenzylidene) –3–N (4–methylphenyl)–2–thioxothiazolidin–4–one RMN ^{13}C.*

Étude computationnelle

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

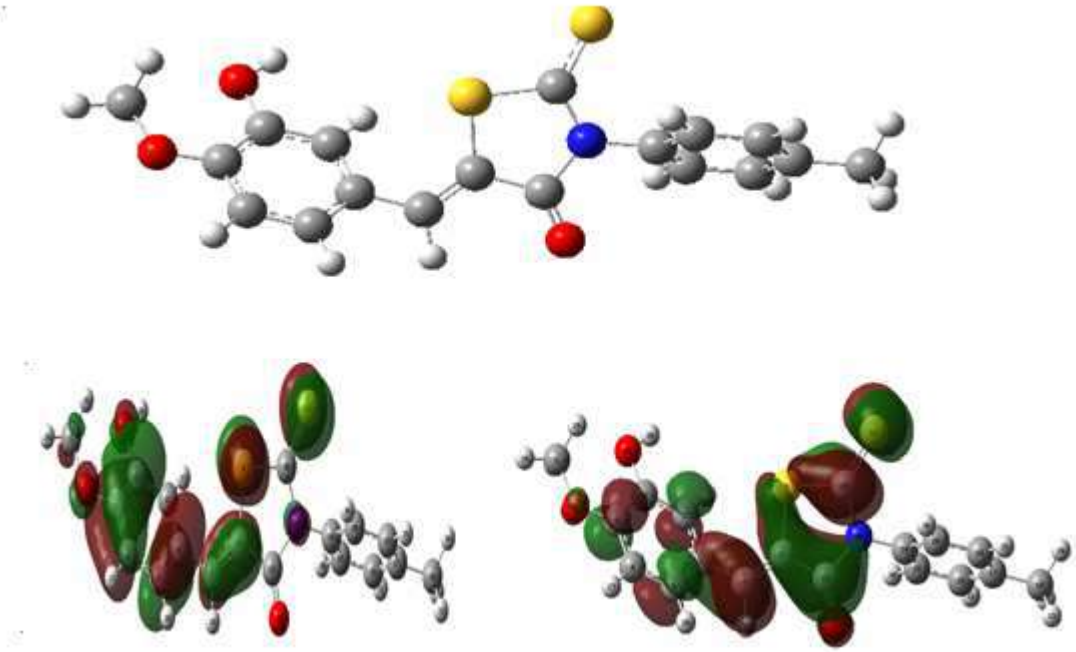


Figure 4: Structure 3D et configuration HOMO et LUMO du produit 5 (2-hydroxybenzylidene)–3–N (4–methyl phényles) –2–thioxothiazolidin–4–one.

Optimisation et Analyse d'orbitales.

Dans ce travail une étude théorique a été réalisé utilisant la méthode DFT B3LYP/6-31+G(d,p) pour la détermination structural et électronique de ce produit. D'après l'analyse des résultats, les énergies HOMO ; LUMO et le gap sont **-6.41** ; **-2.86** et **3.55** eV respectivement.

Suivant ces résultats nous avons conclus que le produit obtenu est un semi-conducteur organique. La figure suivant montre le mode de fonctionnement d'une cellule photovoltaïque.

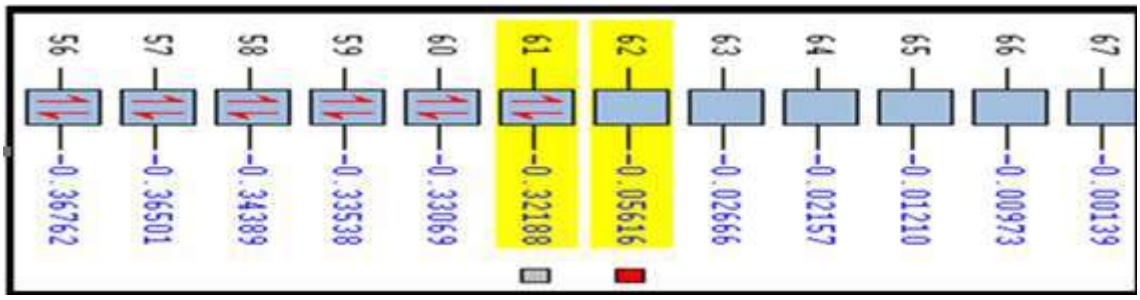


Figure 5. Le diagramme des orbitale HOMO et LUMO

La figure 6 montre un diagramme de niveau d'énergie. L'orbitale HOMO est localisé à l'orbitale N° 61 ; tandis que l'orbitale LUMO est au niveau de celle N° 62. Les calcule a démontré que ce composé possède une faible valeur d'énergie de gap, et ça peut justifier la possibilité d'utilisé ce produit dans les applications optoélectroniques.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

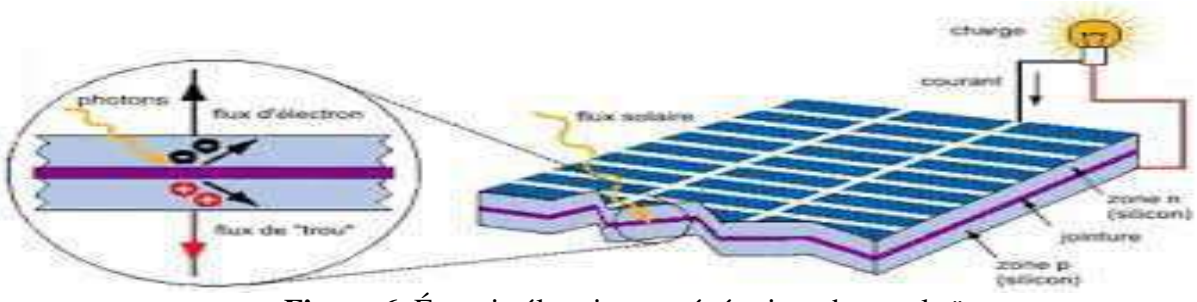


Figure 6. Énergie électrique : génération photovoltaïque

Conclusion

Dans ce travail on présente la synthèse et la caractérisation du 5 (2-hydroxybenzylidene) –3–N (4–methylephényles) –2–thioxothiazolidin–4–one. L'ensemble de nos résultats montre les propriétés électroniques de la molécule et ses caractérisations. Les analyses du produit finale menées par la simulation utilisons Gaussian 09 basant sur les valeurs HOMO et LUMO ont montré que ce produit peut être utilisé dans l'application optoélectronique. Energie de gap trouvé est de 3.4 eV. Cette valeur montre que se produit est un semi-conducteur qui peut être utilisé dans les dispositifs optique comme la fabrication des panneaux solaire.

Références

[1] **Durant B**, Parkinson BA. Photovoltaic response of naturally occurring semiconducting sulfide minerals. 2016 IEEE 43rd Photovolt Spec Conf. IEEE; 2016. p. 2774–2779.

[2] **Boussaa S**, Kheloufi A, Zaourar NB, et al. Valorization of Algerian Sand for Photovoltaic Application. Acta Phys Pol A. 2016;130.

[3] **Smith TJ**. The Synthesis and Characterization of Ferritin Bio Minerals for Photovoltaic, Nanobattery, and Bio-Nano Propellant Applications. Brigham Young University; 2015.

[4] **Song B-P**, Zhang M-Y, Fan Y, et al. Recycling experimental investigation on end of life photovoltaic panels by application of high voltage fragmentation. Waste Manag. 2020;101:180–187.

[5] **Viebahn P**, Soukup O, Samadi S, et al. Assessing the need for critical minerals to shift the German energy system towards a high proportion of renewables. Renew Sustain Energy Rev. 2015;49:655–671.

[6] **Rehman S**, El-Amin I. Performance evaluation of an off-grid photovoltaic system in Saudi Arabia. Energy. 2012;46:451–458.

[7] **Al-Messabi N**, Li Y, El-Amin I, et al. Forecasting of photovoltaic power yield using dynamic neural networks. 2012 Int Jt Conf Neural Networks. IEEE; 2012. p. 1–5.

[8] **Hains AW**, Liang Z, Woodhouse MA, et al. Molecular semiconductors in organic photovoltaic cells. Chem Rev. 2010;110:6689–6735.

[9] **Forrest SR**. The limits to organic photovoltaic cell efficiency. MRS Bull. 2005;30:28–32.

[10] **Tang CW**. Two□layer organic photovoltaic cell. Appl Phys Lett. 1986;48:183–185.

[11] Nunzi J-M. Organic photovoltaic materials and devices. Comptes Rendus Phys. 2002;3:523–542.

[12] **Nelson J**. Organic photovoltaic films. Curr Opin Solid State Mater Sci. 2002;6:87–95.

Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International License (CC BY-NC-ND)

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

ELECTRONIC STRUCTURE AND RELATIVE STABILITIES OF 10- AND 12-VERTEX AZABORANES AND PHOSPHABORANES CLUSTERS

Saida.Ababsa
Dr, Laboratoire de Chimie appliquée et Technologie des Matériaux, Université Larbi Ben M'Hidi-Oum el Bouaghi, Oum el Bouaghi, Algérie, saida.ababsa@yahoo.fr

Bachir. Zouchoune
Pr, Unite de Recherche de Chimie de l'Environnement et Moléculaire Structurale, Université-Constantine 1 (ex Mentouri-Constantine), Algérie, bzouchoune @gmail.com

Abstract:
A DFT method with the B3LYP functional and the 6-311++G(d,p) diffuse basis set with the Gaussian98 program is used to predict geometries, relative stabilities, electronic structures, and the bonding of closo- and nido-. $N_mB_{n-m}H_n^{2m-2}$ and $P_mB_{n-m}H_n^{2m-2}$(n = 10, 12 and m = 1, 2),Clusters , being compared to the $B_nH_n^{2-}$ ones. Therefore, the DFT results suggest that the replacing of boron by nitrogen is governed by natural net charges following Gimar's and Williams's rules. However the $P_mB_{n-m}H_n^{2m-2}$ structures deviate to these rules, the phosphorus and nitrogen atoms are positioned at diametrically opposed sites. The large HOMO–LUMO gaps show that the predicted clusters have chemical stabilities.

Key words: DFT method, electronic structures, relative stabilities , natural net charges, chemical stabilities

Introduction

Boranes have always been of interest because of their unusual nonclassical structures, their delocalized chemical bonding, as well as their multicenter bonds proposed by Longuet-Higgins [1, 2], and developed by Lipscomb [3, 4].Heteroatoms as N, P, Al, S, S, Ga, Ge and Sn can be incorporated in order to modify boranes properties.

Azaborane chemistry has been developed since the discovery of borane clusters, containing nitrogen in 1967[5]. The most used procedure for the synthesis of azaborane clusters is the reaction of decaborane with sodium nitrite [6].

On the other hand another class of phophaborane clusters has been obtained by the reaction of boranes with phosphorus halide, this method was developed by Peu and Todd [7].

In visualizing the bonding in these electron deficient cage compounds and their derivatives it is convenient to think of each boron atom as being sp hybridized with one hybrid orbital directed towards the center of the cage and the two unhybridized p-orbital oriented tangentially. The other sp hybrid is directed away from the cage and is used for a two-center-two-electron (2c–2e) bond with a 'terminal' hydrogen atom, leaving the other three orbitals and two electrons for cage bonding. Most of the cages are composed of fused deltahedra. For such cages, there is a simple set of rules that have been developed to relate the cage structure to the number of cage electron pairs [8]. Accordingly, those clusters that have n vertices and n+1 electron pairs involved in cage bonding will have a completely closed polyhedral structure, and are referred to as closo-boranes, cages having n+2 electron pairs are referred to as nido-boranes and have structures that are derived by the removal of one B-H vertex form the next higher closo-cage, are nido-structures. In the same way, an n-vertex arachno-borane

has n+3 cage electron pairs and structures with two missing Vertices.Therefore, the closo-boranes have the general formula $[B_nH_n]^{2-}$, the nido-boranes, $[B_nH_n]^{4-}$, and the arachno-boranes, $[B_nH_n]^{6-}$.Topological charge stabilization rule recommends that a more electronegative heteroatom would prefer sites of maximum electron density [9]. Likewise,the less electronegative elements would prefer to replace those centers with less electron density. This is what we ought to demonstrate in this ongoing study.The topological charge stabilization rule has been demonstrated as avaluable tool toexplain the stability of the positional isomers. Thus, in this work,we were interested in a comparative study of P and N atoms incorporation in the $B_nH_n^{2-}$ (n = 10,12) closo-boranes cage,in accordance with the poorer and richest atoms in electron density.

RESULTS AND DISCUSSION

The NB_9H_{10} and PB_9H_{10} monoheteroboranes :

Two isomers are possible for each **NB_9H_{10} and PB_9H_{10}** species as isoelectronic polyhedron clusters containing a single heteroatom due to the existence of two differente sites, namely apical and equatorial.The energy and structural data for the optimized structures are displayed in Fig. 1 and Table 1.

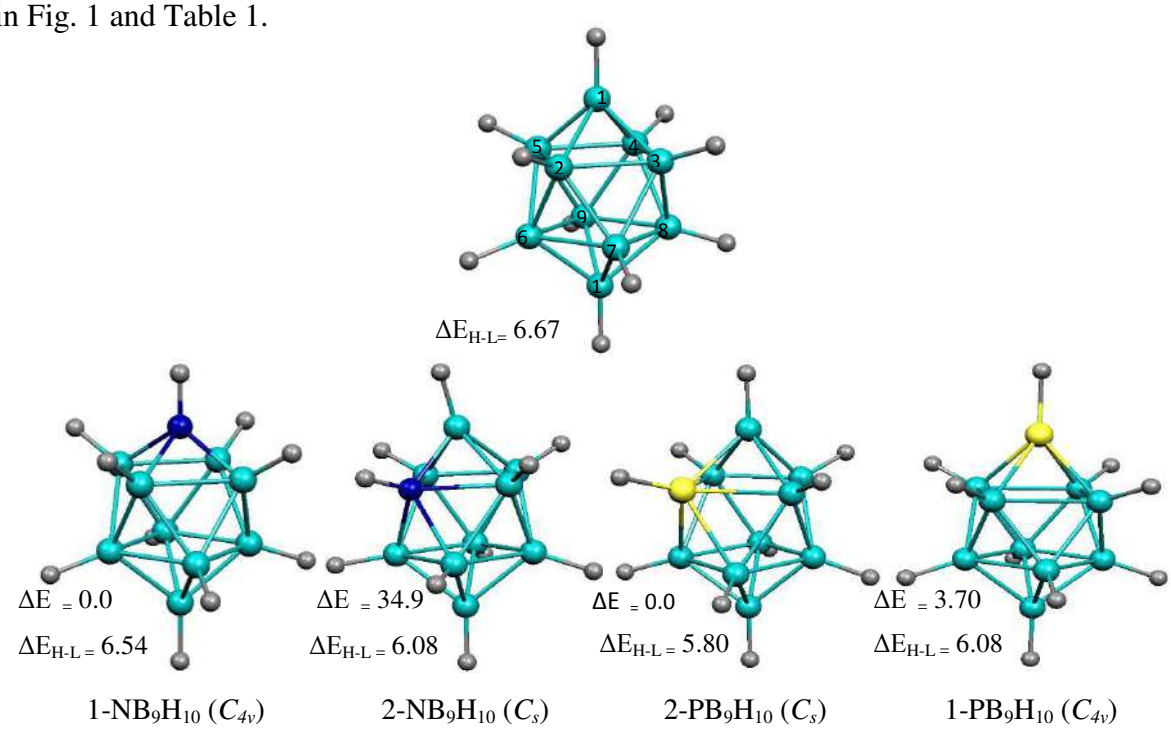


Fig 1. Optimized geometries of $B_{10}H_{10}^{2-}$ cluster, 1-NB_9H_{10}, 2-NB_9H_{10}, 1-PB_9H_{10} and 2-PB_9H_{10} structures. Relative energies ΔE between isomers are given in(kcal/mol) and HOMO– LUMO gaps ΔE_{H-L} are given in(eV).

Interestingly, the closo structure is maintained for various 10-vertex clusters whatever the **N** or **P** heteroatom is introduced into the borane cage. It turns out that the preference of the heteroatom position is based on the number of connections to their neighbouring boron atoms. Therefore, for **NB_9H_{10}** structure, the lowest energy corresponds to that to which the heteroatom is less connected (apical site), acquiring the bigest negtive charge of -0.897, in contrast, the boron atoms attached to the nitrogen acquire a big positive charge of +0.215,

though the non adjacent boron atoms appropriate a negative charges of -0.191 and -0.075 (Tableau 3).

Distances (Å)	$B_{10}H_{10}^{2-}$	1-NB_9H_{10}	2-PB_9H_{10}	1,10-$N_2B_8H_{10}^{2+}$	1,10-$P_2B_8H_{10}^{2+}$
1-2	1.703	1.588	1.887	1.583	1.925
1-3	1.703	1.588	1.802	1.583	1.925
1-4	1.703	1.588	1.685	1.583	1.925
1-5	1.703	1.588	1.802	1.583	1.925
6-10	1.703	1.709	1.693	1.584	1.924
7-10	1.703	1.709	1.693	1.584	1.924
8-10	1.703	1.709	1.708	1.584	1.924
9-10	1.703	1.709	1.708	1.584	1.924
2-3	1.844	1.877	2.070	1.913	2.024
2-5	1.844	1.877	2.070	1.913	2.024
3-4	1.844	1.877	1.806	1.913	2.024
4-5	1.844	1.877	1.806	1.913	2.024
6-7	1.844	1.854	1.980	1.913	2.025
6-9	1.844	1.854	1.819	1.913	2.025
7-8	1.844	1.854	1.819	1.913	2.025
8-9	1.844	1.854	1.847	1.913	2.025
2-6	1.822	1.787	2.010	1.820	1.796
2-7	1.822	1.787	2.010	1.820	1.796
3-7	1.822	1.787	1.956	1.820	1.796
3-8	1.822	1.787	1.778	1.820	1.796
4-8	1.822	1.787	1.823	1.820	1.796
4-9	1.822	1.787	1.823	1.820	1.796
5-6	1.822	1.787	1.956	1.820	1.796
5-9	1.822	1.787	1.778	1.820	1.796

Table 1 .Selected bond distances in (A°) calculated for most stable ten-vertex clusters at B3LYP/ 6311++G(d,p).

	1-NB_9H_{10}	2-NB_9H_{10}	2-PB_9H_{10}	1-PB_9H_{10}
E	-7740.91 (0.0)	-7739.48 (32.9)	-15538.48 (0.0)	-15538.32 (3.68)
H	-7740.69 (0.0)	-7739.23 (33.6)	-15538.22 (0.0)	-15538.06 (3.68)
G	-7741.69 (0.0)	-7740.32 (31.6)	-15539.33 (0.0)	-15539.14 (4.38)

Table 2 .Total bonding energy with ZPE correction (E) and thermochemical data (enthalpy and Gibbs free energy) in eV obtained for the NB_9H_{10} and PB_9H_{10} isomers.

For the most stable isomer, it is noticeable that **N**–B bond distances undergo shortening (Table 1).

Inversely to the nitrogen structures, the 2-PB_9H_{10} was calculated as the global minimum of the energy lying 3.7kcal/mol below the 1-PB_9H_{10} as displayed (Fig 1).The thermodynamic measure of molecular stability is H, which gives the enthalpy of the compound relative to the reference state of its constituent elements under standard conditions. Thus, the thermodynamic data obtained by our DFT calculations provide an opportunity to establish a stability order between different isomers as gathered (Table 2).

The most stable isomer corresponds to the more connected P site with the biggest positive charge of +0.747, against negative charges of the attached and non adjacent boron (Table 3). The realised calculations provide coherent results with Gimarc and Williams rules. Relatively, nitrogen atom is electron-withdrawing that can reduce electron density on boron making those atoms more susceptible to nucleophilic attack.

Center number	Cluster		
	$B_{10}H_{10}^{2-}$	1-NB_9H_{10}	2-PB_9H_{10}
1	-0.289	-0.897	-0.252
2	-0.163	0.215	0.747
3	-0.163	0.215	-0.062
4	-0.163	0.215	-0.171
5	-0.163	0.215	-0.062
6	-0.162	-0.191	-0.131
7	-0.162	-0.191	-0.131
8	-0.162	-0.191	-0.176
9	-0.162	-0.191	-0.176
10	-0.289	-0.075	-0.221
11	-0.014	0.462	0.058
12	-0.010	0.026	0.114
13	-0.010	0.026	0.039
14	-0.010	0.026	0.080
15	-0.010	0.026	0.039
16	-0.010	0.066	0.042
17	-0.010	0.066	0.042
18	-0.010	0.066	0.077
19	-0.010	0.066	0.077
20	-0.014	0.043	0.064

Table 3 .Natural atomic charges calculated for the most stable NB_9H_{10} and PB_9H_{10} isomers

$N_2B_8H_{10}^{2+}$ and $P_2B_8H_{10}^{2+}$ diheteroboranes.

Depending on heteroatom (N or P) positions in the cluster cage, five and six isomers respectively, were optimized as energy minimums of each type of structure as depicted (Fig. 2 and 3).

For $N_2B_8H_{10}^{2+}$, structures, it is worth to note that the 1,10-$N_2B_8H_{10}^{2+}$ isomer with D_{4d} symmetry wich corresponds to the remote N positions occupying less connected apical sites, ls calculated as the global minimum more stable than 1,2-$N_2B_8H_{10}^{2+}$, 2,6-$N_2B_8H_{10}^{2+}$, 1,6-$N_2B_8H_{10}^{2+}$ and 2,8-$N_2B_8H_{10}^{2+}$ isomers by 13.9, 13.9, 36.1, and 47kcal/mol, respectively, in agreement with stability order given by H values gathered (Table 4).

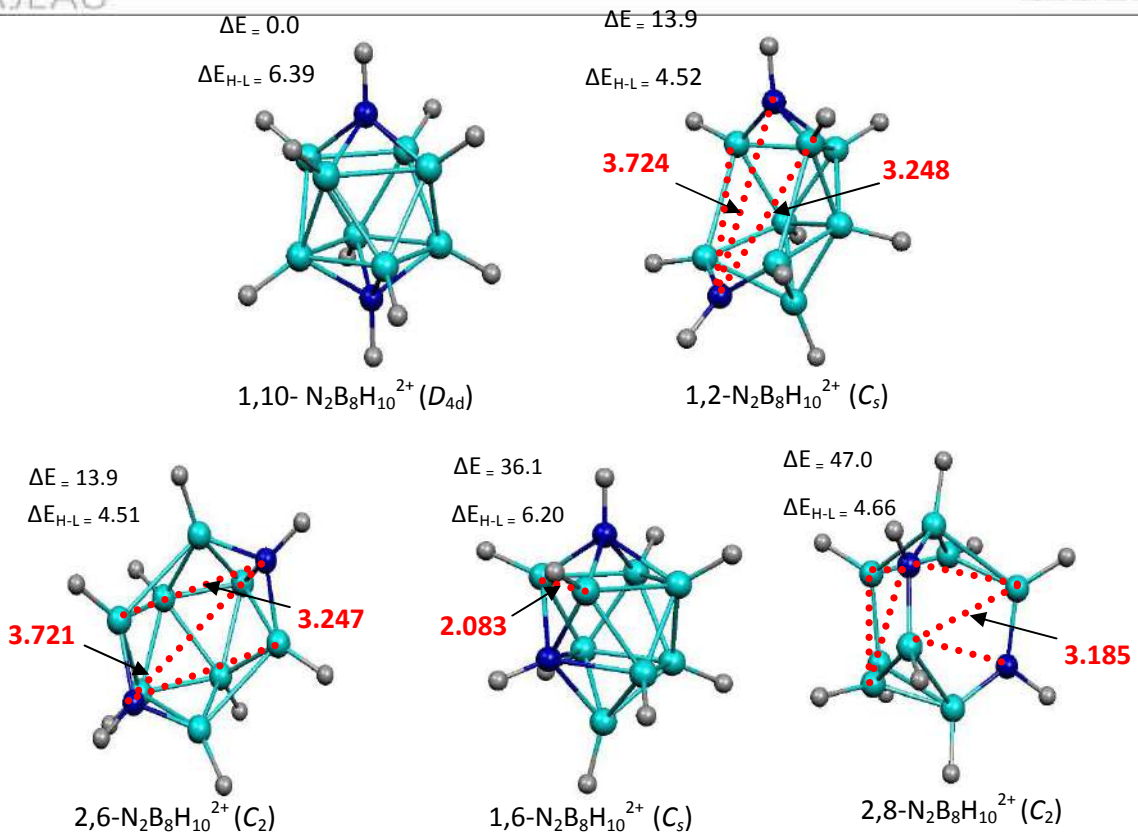


Fig 2. Optimized geometries of $N_2B_8H_{10}^{2+}$ isomers. Relative energies ΔE between isomers are given in (kcal/mol) and HOMO– LUMO gaps ΔE_{H-L} are given in(eV).

It is interesting to note an acute distortion of the 1,2-$N_2B_8H_{10}^{2+}$, 2,6-$N_2B_8H_{10}^{2+}$, 1,6-$N_2B_8H_{10}^{2+}$ and 2,8-$N_2B_8H_{10}^{2+}$ isomers probably due to Coulomb repulsions occurring between the two adjacent N_1 and N_2, N_2 and N_6 nitrogen atoms for the structures 1,2-$N_2B_8H_{10}^{2+}$ and 2,6-$N_2B_8H_{10}^{2+}$, bearing negative charges (-1.009) and (-1.009) respectively, obtained by the Natural Bond Orbital NBO analysis [10a] using the NBO 5.0 program [10b].

	1,10-$N_2B_8H_{10}^{2+}$	1,2-$N_2B_8H_{10}^{2+}$	2,6-$N_2B_8H_{10}^{2+}$	1,6-$N_2B_8H_{10}^{2+}$	2,8-$N_2B_8H_{10}^{2+}$
E	-8535.18 (0.0)	-8534.72 (10.8)	-8534.71 (10.8)	-8533.71 (33.9)	-8533.44 (40.1)
H	-8534.95 (0.0)	-8534.44 (11.8)	-8534.44 (11.8)	-8533.45 (34.6)	-8533.11 (42.7)
G	-8535.97 (0.0)	-8535.59 (8.99)	-8535.58 (8.99)	-8534.55 (32.7)	-8534.36 (37.1)

Table 4 .Total bonding energy with ZPE correction (E) and thermochemical data (enthalpy and Gibbs free energy) in eV obtained for $N_2B_8H_{10}^{2+}$ isomers

For the structures 1,6-$N_2B_8H_{10}^{2+}$ and 2,8-$N_2B_8H_{10}^{2+}$, the Coulomb repulsions is occurring between the two adjacent B_2 and B_5, B_3 and B_7 boron atoms acquiring positives charges (+0.530) and (+0.689), respectively, (Tableau 5).

The less distorted 1,6-$N_2B_8H_{10}^{2+}$ isomer corresponds to a nido-like structure obtained by B(2)–B(5) bond breaking wich became 2.083 Å with separated N atoms, leading to an open 4-membered N(1)–B(2)– B(5)– N(6) face. This isomer exhibits a large HOMO–LUMO gap (6.2 eV) and shows a distorted structure, which lets us think of a nido structure possessing (n+1) SEP, namely nido-1,6-$N_2B_8H_{10}^{2+}$.The more distorted lsomers 1,2-$N_2B_8H_{10}^{2+}$and 2,6-$N_2B_8H_{10}^{2+}$ lead us to think of opening clusters, namely nido.One can observe that the less three-connected sites preferred by both N heteroatoms correspond to positions 1 and 2, 2 and 6, for the tow Isomers respectively, suggesting that the remote positions and low-coordinate heteroatoms are the stabilizing effects for the nido azaboranes clusters, as predicted by Williams qualitative rules.It is worth mentioning that the distorted structures are accompanied by decreasing HOMO–LUMO gaps compared to those of the closo structure.

Center number	Cluster				
	1,10-$N_2B_8H_{10}^{2+}$	1,2-$N_2B_8H_{10}^{2+}$	2,6-$N_2B_8H_{10}^{2+}$	1,6-$N_2B_8H_{10}^{2+}$	2,8-$N_2B_8H_{10}^{2+}$
1	-0.884	-1.009	0.652	-0.912	0.476
2	0.239	-1.008	-1.009	0.530	-1.027
3	0.239	0.654	0.409	0.186	0.689
4	0.239	0.410	-0.618	0.186	-0.181
5	0.239	0.654	0.652	0.530	0.232
6	0.239	0.653	-1.009	-0.921	-0.181
7	0.239	0.653	0.652	0.142	0.689
8	0.239	-0.621	-0.618	-0.175	-1.027
9	0.239	-0.621	0.409	0.142	0.232
10	-0.884	0.409	0.652	0.318	0.476
11	0.524	0.498	0.042	0.528	0.093
12	0.102	0.498	0.498	0.085	0.484
13	0.102	0.041	0.070	0.122	0.012
14	0.102	0.070	0.262	0.122	0.164
15	0.102	0.041	0.042	0.085	0.058
16	0.102	0.042	0.498	0.517	0.164
17	0.102	0.042	0.042	0.139	0.012
18	0.102	0.263	0.262	0.148	0.484
19	0.102	0.263	0.070	0.139	0.058
20	0.524	0.070	0.042	0.087	0.093

Table 5 .Natural atomic charges calculated for $N_2B_8H_{10}^{2+}$ isomers.

The 1,10-$P_2B_8H_{10}^{2+}$ isomer presenting the remote P positions ($d_{P...P}$ = 3.996 Å) is more stable than 1,6-$P_2B_8H_{10}^{2+}$, 2,8-$P_2B_8H_{10}^{2+}$, 2,6-$P_2B_8H_{10}^{2+}$, 2,4-$P_2B_8H_{10}^{2+}$ and 2,3-$P_2B_8H_{10}^{2+}$ isomers by 1.84, 5.76, 20.35, 21.22 and 28.59 kcal/mol, respectively, in agreement with the stability order obtained by H values (Table 6). showing that the neighboring phosphorus positions are avoidable.

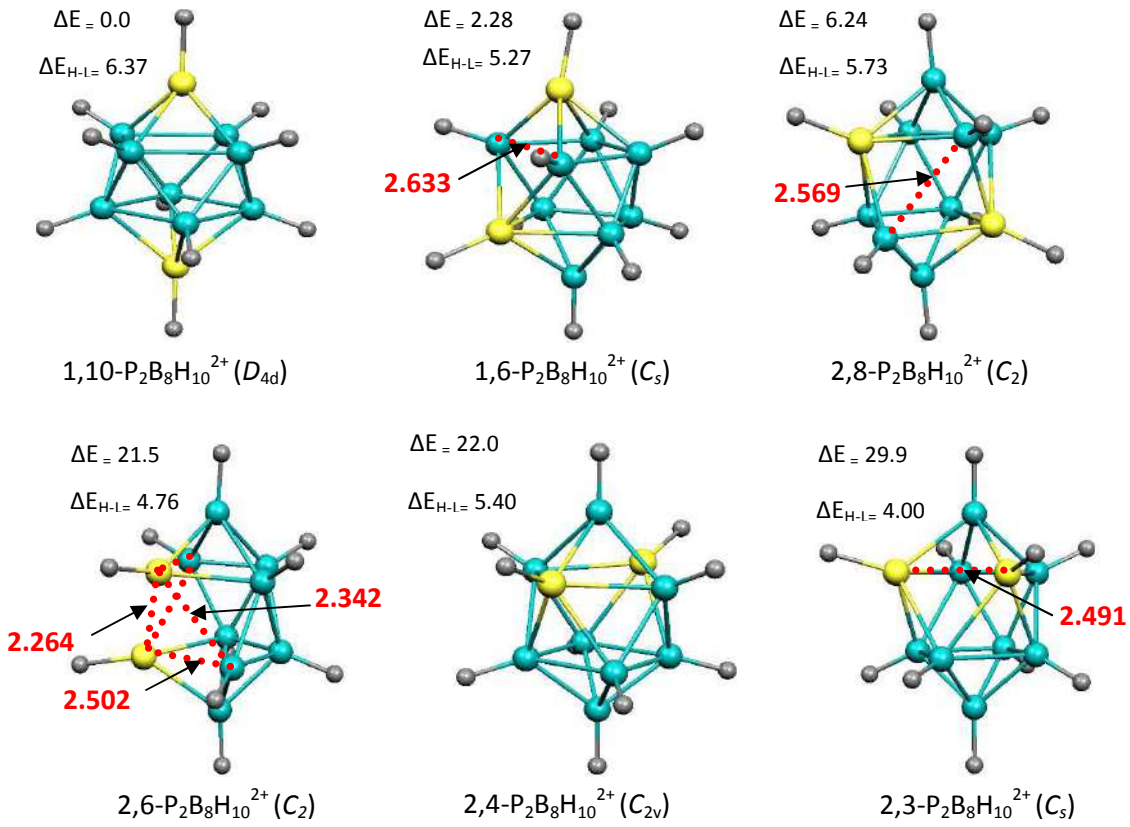


Fig 3. Optimized geometries of $P_2B_8H_{10}^{2+}$ isomers. Relative energies ΔE between isomers are given in (kcal/mol) and HOMO– LUMO gaps ΔE_{H-L} are given in(eV).

This situation gives phosphorus atoms the biggest positive charges (+0.703) against negative ones of the boron atoms (-0.125), whereas the hydrogen atoms bonded to the phosphorus ones acquire more positive charges (+0.244)) than those connected to the boron (+0.120) such as shown (Table7).

Clearly, the 1,6-$P_2B_8H_{10}^{2+}$,2,8-$P_2B_8H_{10}^{2+}$,2,6-$P_2B_8H_{10}^{2+}$ and 2,3-$P_2B_8H_{10}^{2+}$ isomers corresponds to nido-like structures, in which the distortion of the cluster cage is due to Coulomb repulsions occurring between the two adjacent boron atom B_2 and B_5 bearing weak negatives charges of -0.047 for the structure 1,6-$P_2B_8H_{10}^{2+}$,and between the two adjacent boron atom B_3 and B_7 acquiring weak positives charges of +0.037 for the structure 2,8-$P_2B_8H_{10}^{2+}$, while, for the 2,6-$P_2B_8H_{10}^{2+}$ and 2,3-$P_2B_8H_{10}^{2+}$ structures, the distortion of the cluster cage is due to Coulomb repulsions between the two adjacent phosphorus atoms P_2 and P_6, P_2 and for the $P_3$2,6-$P_2B_8H_{10}^{2+}$ et 2,3-$P_2B_8H_{10}^{2+}$ structures, appropriating big positives charges of +0.624 and +0.785, respectively.

	1,10- $P_2B_8H_{10}^{2+}$	1,6- $P_2B_8H_{10}^{2+}$	2,8- $P_2B_8H_{10}^{2+}$	2,6- $P_2B_8H_{10}^{2+}$	2,4- $P_2B_8H_{10}^{2+}$	2,3- $P_2B_8H_{10}^{2+}$
E	-24131.24 (0.0)	-24131.16 (1.84)	-24130.99 (5.76)	-24130.35 (20.35)	-24130.32 (21.22)	-24130.00 (28.59)
H	-24130.94 (0.0)	-24130.86 (1.84)	-24130.68 (6.00)	-24130.04 (20.75)	-24130.02 (21.22)	-24129.69 (28.82)
G	-24132.09 (0.0)	-24132.05 (0.92)	-24131.87 (5.07)	-24131.24 (19.60)	-24131.20 (20.52)	-24130.91 (54.9)

Table 6 .Total bonding energy with ZPE correction (E) and thermochemical data (enthalpy and Gibbs free energy) in eV obtained for $P_2B_8H_{10}^{2+}$ isomers.

We note that phosphorus atoms prefers remote positions (para), with the lowest connectivity and the biggest positive charge. these result show the limit of the topological stabilisation rule. The obtained results show opposite trends between nitrogen and phosphorus elements regarding the atomic charges, but they share the same trends regarding the positions.

Center number	Cluster					
	1,10-$P_2B_8H_{10}^{2+}$	1,6-$P_2B_8H_{10}^{2+}$	2,8-$P_2B_8H_{10}^{2+}$	2,6-$P_2B_8H_{10}^{2+}$	2,4-$P_2B_8H_{10}^{2+}$	2,3-$P_2B_8H_{10}^{2+}$
1	0.774	0.689	-0.236	-0.115	-0.231	-0.274
2	-0.125	-0.047	0.728	0.624	0.801	0.785
3	-0.125	-0.148	0.037	-0.231	-0.058	0.785
4	-0.125	-0.148	-0.119	-0.245	0.801	-0.032
5	-0.125	-0.047	-0.096	0.287	-0.058	-0.032
6	-0.125	0.692	-0.119	0.624	-0.129	-0.156
7	-0.125	-0.082	0.037	0.287	-0.129	-0.155
8	-0.125	-0.197	0.728	-0.245	-0.129	-0.156
9	-0.125	-0.082	-0.096	-0.230	-0.129	-0.191
10	0.773	-0.040	-0.236	-0.115	-0.174	-0.049
11	0.244	0.233	0.145	0.113	0.129	0.119
12	0.120	0.079	0.221	0.204	0.237	0.230
13	0.120	0.134	0.068	0.161	0.092	0.230
14	0.120	0.134	0.128	0.173	0.237	0.114
15	0.120	0.079	0.123	0.028	0.092	0.114
16	0.120	0.220	0.128	0.204	0.126	0.153
17	0.120	0.134	0.068	0.028	0.126	0.086
18	0.120	0.153	0.222	0.173	0.126	0.153
19	0.120	0.134	0.123	0.161	0.126	0.159
20	0.244	0.109	0.145	0.113	0.145	0.119

Table 7 .Natural atomic charges calculated for $P_2B_8H_{10}^{2+}$ isomers.

The $NB_{11}H_{12}$ and **$PB_{11}H_{12}$ monoheteroboranes :**

Since, all boron atoms in the icosahedron $B_{12}H_{12}^{2-}$ are equivalent (Fig. 4), indistinguishable and occupying penta-coordinated sites with an uniform distribution charge.The calculated B–B and B–H bond lengths of 1.787 and 1.202A ° (Table 8) are somewhat slightly longer and shorter than those found experimentally of 1.780 and 1.120A °, respectively. Thus, the substitution of one B atom by N or P atoms leads to only one isomer for each **$NB_{11}H_{12}$** and **$PB_{11}H_{12}$** structure (Fig. 4), respectively.

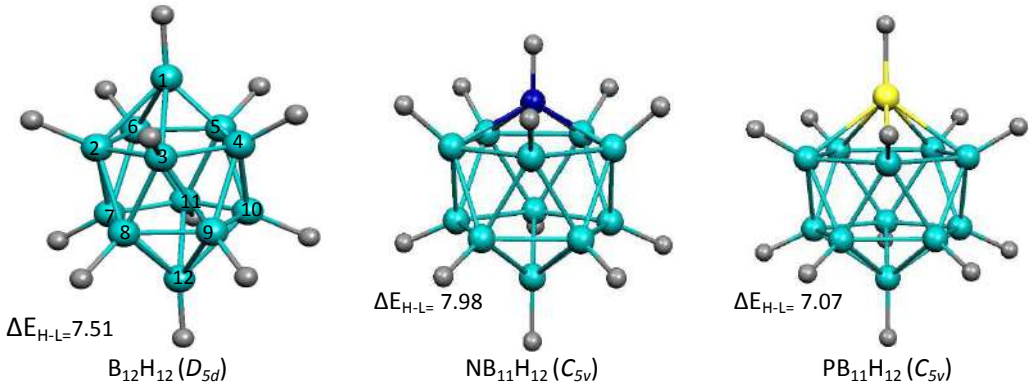


Fig 4. Optimized geometries of $B_{12}H_{12}^{2-}$, $NB_{11}H_{12}$ and $PB_{11}H_{12}$ clusters. HOMO– LUMO gaps ΔE_{H-L} are given in(eV).

For the **$NB_{11}H_{12}$** cluster, the B–B distances between boron atoms of the 5-membered ring bonded to the N atom calculated of 1.820Å and 1.795Å are slightly longuer than those of B12H122- (1.787 A °), contrarily to those of B–H ones which are shortened as shown (Table 8).

For the **$PB_{11}H_{12}$** cluster, the P-B, B-B et P-H sont égales à 1.985, 1.917 et 1.402Å, while the B–H bond distances ranging from 1.181Å-1.183Å, are slightly short compared to those of $B_{12}H_{12}^{2-}$ as shown. One can observe that B–B distances of the coordinated cycle undergo significant lengthening compared to those of $B_{12}H_{12}^{2-}$ (1.787 A°), thus, conducting to an expansion of cluste rcage,

Our DFT calculations on the alone mono-azaborane $NB_{11}H_{12}$ structure (C_{5v} symmetry) attribute a negative charge of the nitrogen atom (-0.877) and weak positive charges (+0.164) for the bonded boron atoms, whereas, the farthest boron get relatively negative charges (-0.187).

The P atom carries the biggest positive charge (+0.793), displaying a loss of electrons in favor to the attached five bonded boron atoms, which reach negative charges of -0.122 et -0.123, inversely, the boron not bonded to the phosphorus

Our DFT calculations on the alone mono-azaborane $NB_{11}H_{12}$ structure (C_{5v} symmetry) attribute a negative charge of the nitrogen atom (-0.877) and weak positive charges (+0.164) for the bonded boron atoms, whereas, the farthest boron get relatively negative charges (-0.187).

The P atom carries the biggest positive charge (+0.793), displaying a loss of electrons in favor to the attached five bonded boron atoms, which reach negative charges of -0.122 et -0.123, inversely, the boron not bonded to the phosphorus get an average weak negative charges -0.178 (Table 10). However, all hydrogen atoms carry positive charges These findings indicate clearly strong electronic transfer from P to boron atom .

liaisons	$B_{12}H_{12}^{2-}$	$NB_{11}H_{12}$	$PB_{11}H_{12}$	1,12- $N_2B_{10}H_{10}^{2+}$
1-2	1.786	1.717	1.984	1.725
1-3	1.786	1.718	1.985	1.725
1-4	1.786	1.718	1.985	1.724
1-5	1.786	1.717	1.984	1.724
1-6	1.786	1.717	1.984	1.724
2-3	1.787	1.820	1.917	1.846
2-6	1.787	1.820	1.916	1.846
3-4	1.787	1.820	1.917	1.846
4-5	1.787	1.820	1.917	1.846
5-6	1.787	1.819	1.916	1.846
7-8	1.787	1.794	1.796	1.846
8-9	1.787	1.794	1.796	1.846
9-10	1.787	1.795	1.796	1.846
10-11	1.787	1.795	1.796	1.846
7-11	1.787	1.795	1.796	1.846
7-12	1.786	1.788	1.784	1.724
8-12	1.786	1.788	1.784	1.724
9-12	1.786	1.787	1.784	1.724
10-12	1.786	1.788	1.784	1.725
11-12	1.786	1.788	1.784	1.725
2-7	1.786	1.757	1.770	1.751
2-8	1.786	1.758	1.770	1.752
3-8	1.786	1.756	1.770	1.752
3-9	1.786	1.757	1.770	1.751
4-9	1.786	1.758	1.770	1.752
4-10	1.786	1.758	1.770	1.751
5-10	1.786	1.758	1.770	1.752
5-11	1.786	1.760	1.770	1.752
6-7	1.786	1.758	1.770	1.752
6-11	1.786	1.758	1.770	1.751
1-H	1.202	1.015	1.402	1.027
2-H	1.202	1.178	1.181	1.172
3-H, 6-H	1.202	1.178	1.181	1.172
4-H, 5-H	1.202	1.178	1.181	1.172
7-H, 8-H	1.202	1.182	1.183	1.172
9-H,11H	1.202	1.182	1.183	1.172
10-H	1.202	1.182	1.183	1.172
12-H	1.202	1.182	1.182	1.027

Table 8 .Selected bond distances in (A°) calculated for $N_mB_{n-m}H_n^{2m-2}$ and $P_mB_{n-m}H_n^{2m-2}$ [n=12 and m =1,2]. clusters at B3LYP/ 6311++G(d,p).

	Cluster			
Center number	$B_{12}H_{12}^{2-}$	$NB_{11}H_{12}$	$1,12\text{-}N_2B_{10}H_{12}^{2+}$	$PB_{11}H_{12}$
1	-0.169	-0.877	-0.872	0.793
2	-0.168	0.164	0.152	-0.123
3	-0.168	0.164	0.152	-0.122
4	-0.168	0.164	0.152	-0.122
5	-0.169	0.163	0.153	-0.123
6	-0.168	0.163	0.152	-0.123
7	-0.168	-0.187	0.152	-0.177
8	-0.169	-0.188	0.153	-0.178
9	-0.168	-0.187	0.152	-0.178
10	-0.168	-0.187	0.153	-0.178
11	-0.168	-0.185	0.153	-0.177
12	-0.169	-0.097	-0.872	-0.110
13	0.002	0.462	0.512	0.125
14	0.002	0.036	0.120	0.050
15	0.002	0.036	0.120	0.050
16	0.002	0.036	0.120	0.050
17	0.002	0.037	0.120	0.050
18	0.002	0.037	0.120	0.050
19	0.002	0.077	0.120	0.075
20	0.002	0.077	0.120	0.075
21	0.002	0.077	0.120	0.075
22	0.002	0.077	0.120	0.075
23	0.002	0.077	0.120	0.075
24	0.002	0.061	0.512	0.066

Table 9.Natural atomic charges calculated for the most stable $N_mB_{n-m}H_n^{2m-2}$ and $P_mB_{n-m}H_n^{2m-2}$ [n=12 and m =1,2]. clusters isomers.

$N_2B_{10}H_{12}^{2+}$ and $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ diheteroboranes.

Substituting two boron atoms with an equal number of N or P atoms in the parent closo-$B_{12}H_{12}^{2-}$ − icosahedron gives rise to $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$ and $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ clusters, respectively, with identical 13 SEPs. The geometry optimizations of $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$ structure gave *meta*-, and *para*-isomers as the energy minimum as shown in (Fig. 5).

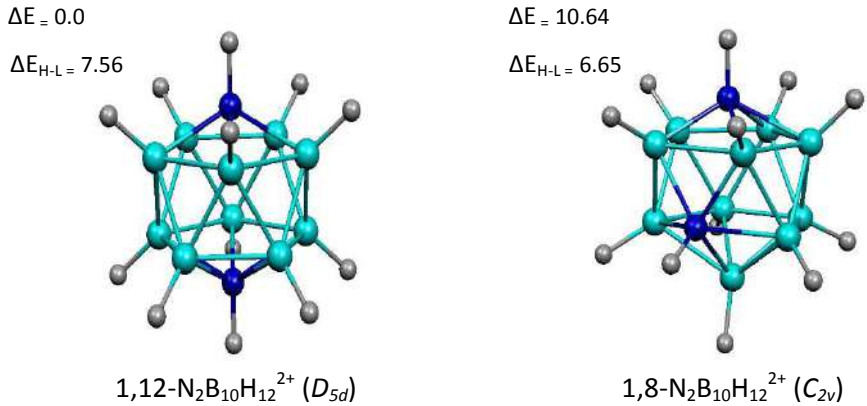


Fig 5. Optimized geometries of $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$ isomers. Relative energies ΔE between isomers are given in (kcal/mol) and HOMO– LUMO gaps ΔE_{H-L} are given in(eV).

We note that, the *ortho*- $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$ isomer do not correspond to energy minimum featuring large imaginary frequencies of 272i.

The *para* isomer is obtained as global minimum and computed more stable by 10.64kcal/mol than the *meta*- one, as clearly represented (Fig 6) These tendencies show the preference of the remote positions of nitrogen atoms (dC…C = 2.884 A °), the calculated B–B bond distances for $B_{12}H_{12}^{2-}$ of 1.787 A ° against 1.846 for $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$ undergo important lengthening leading to the cluster cage contraction.

	1,12-$N_2B_{10}H_{12}^{2+}$	1,8-$N_2B_{10}H_{12}^{2+}$
E	-9919.92 (0.0)	-9919.47 (10.37)
H	-9919.64 (0.0)	-9919.19 (10.37)
G	-9920.77 (0.0)	-9920.38 (8.99)

Table 10 .Total bonding energy with ZPE correction (E) and thermochemical data (enthalpy and Gibbs free energy) in eV obtained for $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$ isomers.

This situation confirms the preference of the nitrogen atom of the remote positions with the biggest negative net charge -0.872, while the boron atoms attached to the nitrogen acquire positive charge (+0.152) and(+0.153), in accordance with Gimarc's and Williams's rules.

For $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ species three isomers are found as energy minimum namely; 1,12-$P_2B_{10}H_{12}^{2+}$, 1,8- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ and 1,2- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$, which differ by the phosphorus positions in the phosphaborane cage, as shown Figure 6

The 1,12- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ isomer is most stable than 1,8- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ and 1,2- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ by 8.3 and 31.36 kcal/mol,respectively, as well given (Table 11), following the stability order established also by H values.

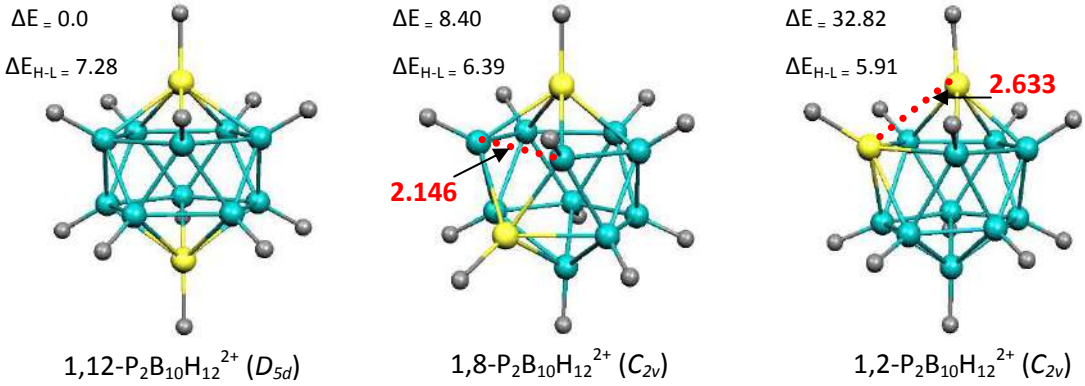


Fig 6. Optimized geometries of $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ isomers. Relative energies ΔE between isomers are given in (kcal/mol) and HOMO– LUMO gaps ΔE_{H-L} are given in(eV).

	1,12-$P_2B_{10}H_{12}^{2+}$	1,8-$P_2B_{10}H_{12}^{2+}$	1,2-$P_2B_{10}H_{12}^{2+}$
E	-25518.31 (0.0)	-25517.96 (8.30)	-25516.95 (31.36)
H	-25517.99 (0.0)	-25517.64 (8.30)	-25516.62 (31.59)
G	-25519.19 (0.0)	-25518.85 (7.84)	-25517.85 (30.90)

Table 11 .Total bonding energy with ZPE correction (E) and thermochemical data (enthalpy and Gibbs free energy) in eV obtained for $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ isomers

The P-B bond distance of 2.000 Å computed for the *para* isomer are comparable to those for the *meta* one found in the range 2.003-2.029Å, while those of *ortho* spread within the range 1.982-2.146Å.It is interesting to mention that the opening of the *closo* cage for the *meta* isomer with the B(2)···B(3) lengthening of 2.146Å, lets us imagine a 12-vertex *nido*-$P_2B_{10}H_{12}$ obtained from the 13-vertex *closo*-$P_2B_{11}H_{13}^{2+}$ by one BH vertex removing. On the other hand, we note a lengthening of B(4)-B(5) and B(7)-B(8) bond distances (1.950Å) caused by coulombic repulsion established between weak negatives charges (-0.089)of boron atoms B_2 and B_3,for the *ortho* isomer, the opening of the *closo* cage is due to coulombic repulsion established between big positives charges (+0.726)of phosphorous atoms P_1 and P_2

	Cluster		
Center number	1,12-$P_2B_{10}H_{12}^{2+}$	1,8-$P_2B_{10}H_{12}^{2+}$	1,2- $P_2B_8H_{10}^{2+}$
1	0.848	0.787	0.726
2	-0.135	-0.089	0.726
3	-0.135	-0.089	0.000
4	-0.135	-0.129	-0.088
5	-0.138	-0.064	-0.088
6	-0.135	-0.129	0.001
7	-0.135	-0.129	-0.088
8	-0.138	0.787	-0.088
9	-0.135	-0.129	-0.226
10	-0.135	-0.193	-0.133
11	-0.135	-0.193	-0.226
12	0.848	-0.064	-0.133
13	0.227	0.225	0.223
14	0.121	0.088	0.223
15	0.121	0.088	0.062
16	0.121	0.124	0.112
17	0.121	0.108	0.112
18	0.121	0.124	0.062
19	0.121	0.124	0.112
20	0.121	0.225	0.112
21	0.121	0.124	0.156
22	0.121	0.149	0.144
23	0.121	0.149	0.156
24	0.227	0.108	0.144

Table 12 .Natural atomic charges calculated for the $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ isomers.

These tendencies show the preference of the remote positions of phosphorus atoms (d_{p-p}= 3.697 A°), with the biggest positive net charge (+0.848) while the attached boron atoms acquire negative charge (-0.469) and (-0.387), the two Hydrogen atoms bonded to P carry big positive charges (+0.227), compared to those attached to boron ones (+0.121).

bond	1,12- $P_2B_{10}H_{10}^{2+}$	1,8- $P_2B_{10}H_{10}^{2+}$	1,2- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$
1-2	2.000	2.012	2.266
1-3	2.000	2.012	2.146
1-4	2.000	2.029	1.982
1-5	1.999	2.003	1.982
1-6	2.000	2.029	2.146
2-3	1.941	2.322	2.146
2-6	1.941	1.846	2.146
3-4	1.941	1.846	1.911
4-5	1.940	1.910	1.950
5-6	1.940	1.910	1.911
7-8	1.940	2.029	1.950
8-9	1.940	1.767	1.788
9-10	1.941	2.029	1.788
10-11	1.941	1.789	1.801
7-11	1.941	1.807	1.801
7-12	2.000	1.910	1.787
8-12	1.999	2.003	1.787
9-12	2.000	1.910	1.801
10-12	2.000	1.783	1.779
11-12	2.000	1.783	1.801
2-7	1.764	1.846	1.982
2-8	1.764	2.012	1.982
3-8	1.764	2.012	1.911
3-9	1.764	1.846	1.759
4-9	1.764	1.767	1.788
4-10	1.764	1.789	1.787
5-10	1.764	1.783	1.787
5-11	1.764	1.783	1.788
6-7	1.764	1.789	1.911
6-11	1.764	1.789	1.759
1-H	1.408	1.410	1.417
2-H	1.176	1.117	1.417
3-H, 6-H	1.176	1.178	1.177
4-H, 5-H	1.176	1.177	1.179
7-H, 8-H	1.176	1.410	1.179
9-H,11H	1.176	1.178	1.179
10-H	1.176	1.176	1.177
12-H	1.408	1.176	1.177

Table 1 .Selected bond distances in (A°) calculated for $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$ isomers. at B3LYP/ 6311++G(d,p).

Molecular Orbitals and Bonding Analysis

The energy gaps between HOMO and LUMO vary with chemical stabilities of molecules, thus, a large gap confers a good thermodynamics stability of the molecule. This tendency matches very well with the calculated enthalpy of formation H values, which measure the molecular stability as discussed previously

In the all studied species,the different bonds are assured by the implication of the four valence orbitals sp3 on each vertex atom according to a delocalized scheme. These four orbitals split into one external orbital used to forma σ bond to hydrogen, two equivalent pair tangential internal orbitals used to form two-center bonds in the surface of the cluster cage[11], and one single internal orbital forms a single multicenter core bond with its anologs in the center of the cluster cage.DFT calculations give rise to large HOMO–LUMO gaps for $B_nH_n^{2-}$ (n =10,12) studied species wich are equal to 6.67 and 7.51 eV, respectively, as shown by MO diagrams sketched in Figs. 7 and 8.

The boron,nitrogen and phosphorus atoms pursue the following increasing order of the electronegativity B < P < N, thereby, replacing a boron atom by nitrogen or phosphorus lead to stabilisation of the occupied and vacant MOs.Clearly, we observe simultaneously the stabilizationof HOMOs and LUMOs levels due to the boron replacement by nitrogen or phosphorus, consequently,different energies lowering are occurred. This can be explained by the electronegativity difference,where 2s and 2p boron atomic orbitals lie at high energies than phosphorus and nitrogen,in accordance with MO localisation.

Despite the electronegativity differences between nitrogen and phosphorus, it can be observed that the $N_mB_{n-m}H_n^{2m-2}$ and $P_mB_{n-m}H_n^{2m-2}$ $HOMO_s$ (for r m=1),lies approximately at the same energy levels , while for m=2, the $N_mB_{n-m}H_n^{2m-2}$ $HOMO_s$ lies at low energies

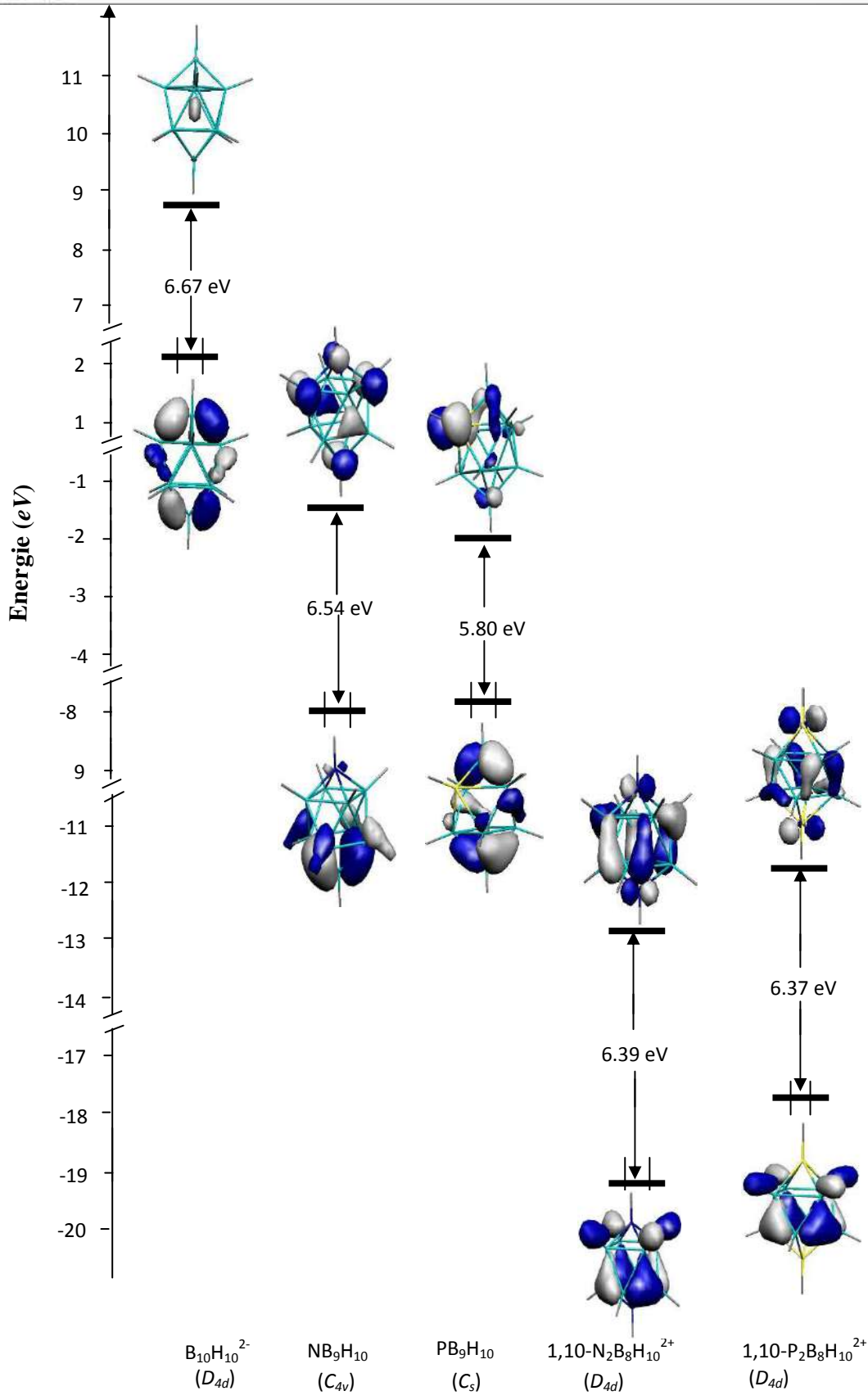


Fig. 7 MO diagrams of $B_{10}H_{10}^{2-}$, 1-NB_9H_{10}, 2-PB_9H_{10}, 1,10-$N_2B_8H_{10}^{2+}$ and 1,10-$P_2B_8H_{10}^{2+}$. Contour values are ±0.065 (e/bohr3)

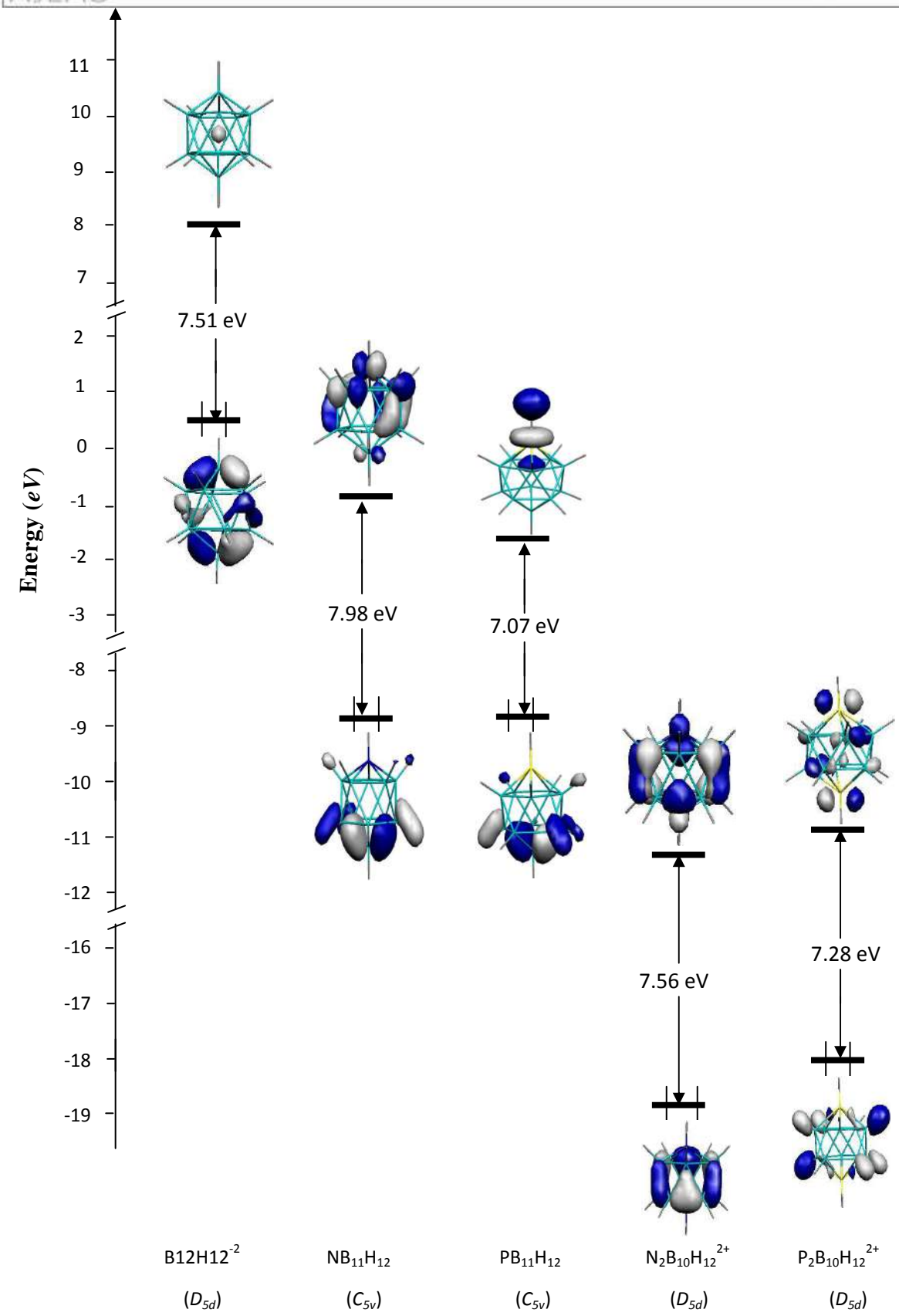


Fig. 8 MO diagrams of $B12H12^{2-}$, $NB_{11}H_{12}$, $PB_{11}H_{12}$, 1,12 $N_2B_{10}H_{12}^{2+}$ and 1,12- $P_2B_{10}H_{12}^{2+}$. . Contour values are ±0.065 (e/bohr3)

Conclusion :

In this paper we have investigated structural properties, chemical bonding and stabilities of mixed $N_mB_{n-m}H_n^{2m-2}$ and $P_mB_{n-m}H_n^{2m-2}$ (n =10, 12 and m = 1, 2) clusters by means of DFT/B3LYP method using 6-311++G(d,p) basisset. The relative position of the inserted heteroatoms, is essential in determining relative cluster stabilities. the replacing of boron by nitrogen is governed by natural net charges following Gimar's and Williams's rules. However the $P_mB_{n-m}H_n^{2m-2}$ structures deviate to these rules, the phosphorus and nitrogen atoms are positioned at diametrically opposed sites. The atomic charges nicely correlate with the topological charge stabilization rule for azaboranes , However, phosphaboranes break the rule.

The disubstituted $N_mB_{n-m}H_n^{2m-2}$ and $P_mB_{n-m}H_n^{2m-2}$ structures in wich the tow nitrogen or phosphorus atoms are adjacent adopt an open nido arrangement

The large HOMO–LUMO gaps show that most predicted clusters possess chemical stabilities, in agreement with enthalpy H values.

The MOs diagrams show that HOMOs lie at high energies when they are made essentially by boron atomic orbitals, however the replacement of boron atom by nitrogen or phosphorus, lead to stabilisation of HOMOs and LUMOs simultaneously.

COMPUTATIONAL METHOD

DFT calculations were carried out by means of Gaussian98 program [12] using the hybrid-type B3LYP functional (Becke's three parameter hybrid exchange functional [13] coupled with the Lee-Yang-Parr nonlocal correlation functional) [14] in combination with the 6-311++G (d,p) adding polarization on hydrogen and non-hydrogen atoms and with diffuse triple-ζ basis set for all atoms, including all electrons in the calculation [15–17], which is more suitable for the anionic systems. Vibrational frequency calculations [18,19] were performed on all the optimized geometries to verify that these structures are true minima on the potential energy surface and to obtain zero-point vibrational energies. The Representations of the molecular structures were done using the MOLEKEL4.1 program [20].

References:

1. H.C.Longuet-Higgins,M.deV.Roberts(1954). Proc. R.Soc.A 224, 336.

2. H.C.Longuet-Higgins,M.deV.Roberts(1955). Proc. R.Soc.A 230, 110.

3. W.N.Lipscomb Boron hydrides (Benjamin,NewYork,1967).

4. W.N.Lipscomb(1976). Science. 196, 1047.

5. Hdcr, W. R.; Klanbcrg**.** F.: Muetterties, E. L. Inorg. Chem. 1%7, 6**, 1696**.

6. Base, K.; Plesck J.; Hermanek S.; Huffman, J.; Ragatz, P.; Schaffer. R. J. Chem. SM.

7. J. L. Little, J. T. Moran and L. J. Todd, *J. Am. Chem. Soc.,* **1967,** *89,* 5495; L. J. Todd, J. L.Little and H. T. Silverstein, *Inorg. Chem.,* **1969,** *8,* 1698.

8. (a) K. Wade, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 18 (1976) 1; (b) R.E. Williams, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 18 (1976) 67; (c) T.P. Fehlner, C.E. Housecroft, in: J.F. Liebman, A. Greenberg (Eds.), Molecular Structure and Energetics, vol. 1, VCH,

Deerfield Fla, 1986, p. 149 Chapter 6; i(d) R.W. Rudolph, Acct. Chem. Res. 9 (1976) 446.

9. J.J.OttandB.M.Gimarc(1986). J. Am.Chem.Soc. 108, 4303.

10. (a) F. Weinhold and C. R. Landis. Valency, and Bonding: a Natural Bond Order Donor Acceptor Perspective,Cambridge University Press, U.K., 2005; (b) E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, J. A. Bohmann, C. M. Morales, and F. Weinhold. Natural Bond Orbitals "Analysis Programs" Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, 2001.

11. K.Wade(1976). Adv. Inorg.Chem.Radiochem. 18, 1.

12. M.J. Frish, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, M.P. Gill, Gaussian 09. Revision. D.01.Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.

13. A. D. Beck (1993). J. Chem. Phys. **98**, 5648.

14. C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr (1998). Phys. Rev. B. **37**, 785.

15. W. J. Hehre, L. Radom, P. V. R. Schleyer, and J. A. Pople Ab Initio Molecular Orbital Theory (Wiley, New York, 1986).

16. A. D. McLean and G. S. Chandler (1980). J. Chem. Phys. **72**, 5639.

17. R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople (1980). J. Chem. Phys. **72**, 650.

18. L. Fan, T. Ziegler (1992). J. Chem. Phys. **96**, 9005.

19. L. Fan, T. Ziegler (1992). J. Chem. Phys. **96**, 6937.

20. P. Flükiger, H. P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL, Version 4.3.win32 Swiss Center for Scientific Computing (CSCS), Switzerland, 2000–2001, http://www.cscs.ch/molekel.

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Chemical composition, antibacterial and antioxidant activities of *Thymus algeriensis* Boiss. & Reut essential oil

Djamila Hamada
Applied Sciences Faculty, Process Engineering Laboratory, Ouargla University, Ouargla 30000, Algeria.

Soumia Hadjadj
, Laboratory of Protection of Ecosystems in Arid and Semi -Arid Zones, Ouargla University, Ouargla 30000, Algeria.

Salah Eddine Bencheikh
Applied Sciences Faculty, Process Engineering Laboratory, Ouargla University, Ouargla 30000, Algeria.

Mohamed Bilal Goudjil,
Applied Sciences Faculty, Process Engineering Laboratory, Ouargla University, Ouargla 30000, Algeria.

Segni Ladjel
Applied Sciences Faculty, Process Engineering Laboratory, Ouargla University, Ouargla 30000, Algeria.

Abstract

The genus Thymus is one of the largest and economically most important genera within the Lamiaceae family. It contains approximately 215 to 350 species that are remarkably predominant in the Mediterranean area. *T. algeriensis* Boiss. et Reut. is the most widespread North African species, endemic to Algeria, Tunisia, Libya and Marocco. It is used fresh or dried as a culinary herb and in folk medicine for its antiseptic, antispasmodic, antifungal, and antibacterial properties.
The present study aims to determine the chemical composition, antimicrobial and antioxidant activities of *Thymus algeriensis* Boiss. & Reut essential oil from Algeria.
The essential oil was chemically analysed and identified by gas chromatography (GC) and GC/ mass spectrometry (GC/MS) and their antimicrobial activity was individually evaluated against *Pseudomonas aeruginosa* ATCC9027, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Micrococcus luteus* ATCC9314, *Klebsiella pneumoniae* ATCC70603 and *Staphylococcus aureus* ATCC25923 using agar disk diffusion, The antioxidant activity was determined by the DPPH (2,2-diphenyl-11-picrirylhydrazil) test, the FRAP (Ferric reducing antioxidant power) and TAC (Total Antioxidant Capacity) test and compared with ascorbic acid and commercial thymol as standards, The antimicrobial activity was evaluated using the disc diffusion method. GC/MS analysis revealed thymol as major component of *T. algeriensis* (72%) The essential oil exhibited a significant antimicrobial activity against all the tested strains, In addition, *T. algeriensis* oil revealed high antioxidant activity in all the assays.

Keywords: *Thymus algeriensis*; composition; Antioxidant; Antimicrobial

1.Introduction

In the last few years, there has been an increasing concern regarding the safety and potentially adverse effects of synthetic chemicals used for food preservation or in medicine. Therefore, the commercial development of medicinal plants as new sources of bioactive products to enhance human health and food preservation is of prime importance [1]

Lamiaceae family is one of the most extensively studied plant families containing members with proven human health benefits. Antimicrobial [2–4], antioxidant [5, 6], anti-inflammatory, anti-depressive, and antiproliferative effects [7, 8] have been demonstrated for the active compounds found in many plants from this family [2]

The genus Thymus is one of the largest and economically most important genera within the Lamiaceae family [1], It contains approximately 215 to 350 species that are remarkably predominant in the Mediterranean area [2] ,The aerial parts and the volatile components of Thymus species are traditionally used as herbal teas and condiments and for numerous medicinal purposes, e.g., as antispasmodic, antibacterial, antiviral, expectorant and antioxidant agent .[2-4]

Thymus oils and extracts are widely used in pharmaceutical, cosmetic, and perfume industry, also for flavoring and preservation of several food products [5], The aromatic and medicinal properties of the Thymus species have made it one of the most popular herbs[6], *T. algeriensis* Boiss. et Reut. is the most widespread North African species, endemic to Algeria, Tunisia, Libya and Marocco..[5-7] It is used fresh or dried as a culinary herb and in folk medicine for its antiseptic, antispasmodic, antifungal, and antibacterial properties. [7] The species, belonging to the Hyphodromi section and the Subbracteati subsection [8], is known under the vernacular name of "Mezoukesh in Tunisia [7].

Several reports have shown the variation in the content and terpenic composition of the *T. algeriensis* essential oil originating from different locations of the world] [9].

2. Material and methods

2.1. Vegetal material

The plant material was harvested in March 2020 in the region of Elfrid near the Algerian Tunisian border in Tebessa coordinates and then dried in the shade at an ambient temperature during 07 days.

2.2. Essential oil extraction

The Extraction of the EO was achieved by hydrodistillation in a Clevenger apparatus where 100 g of dry leaves immersed in a 1000 ml flask of water for 3 h. The EO obtained is stored in a refrigerator at 4 °C.

2.3. Gas chromatography-mass spectrometry analysis

The analysis of *T. algeriensis* EO was performed at the L.G.P (Process Engineering laboratory) in Kasdi Merbah Ouargla University. The gas chromatography adopted is a Bruker SCION 436 GC, coupled to a mass spectrometery quadrupole ionization voltage of 70 ev. The column that is used is an HP-5MS; 5% Phenyl Methyl Siloxane with a length of 30 m and an internal diameter of 0.25 mm. The wire thickness being 0.25 mm. The operating conditions are:

- The temperature of the injector (split mode 1:50): 250 °C

- Temperature programming: from 50 °C to 280 °C at a rate of 5 °C/min.

- The vector gas used is helium with a flow rate of 1.2 ml/min.

The temperatures of the quadrupole source are fixed, respectively, at 250 °C and 280 °C. Linear retention indices (RI) for all compounds were determined using n-alkanes as standards.

Identification of individual compounds was performed by matching their mass spectral fragmentation patterns with corresponding data available (Wiley 275 library (6th edition)).

2.4. Antibacterial activity

The microbiological material consists of four pathogenic bacterial strains responsible for certain serious infectious diseases. These bacteria are *Pseudomonas aeruginosa* ATCC9027, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Micrococcus luteus* ATCC9314, *Klebsiella pneumoniae* ATCC70603 and *Staphylococcus aureus* ATCC25923

The antibacterial effect evaluation of EO is tested by the agar diffusion method according to M.B. Goudjil et al (2020) **[10].** The bacterial strains are prepared in appropriate culture media and adapted to standards. Then disks impregnated in the EO are deposited on the surface of these media and incubated at 37 °C for 24 h. All tests are carried out three times. The results are read by measuring the inhibition zone around the disc.

2.5. Antioxidant activity

2.5.1. Free radical scavenging effect

The DPPH test (diphenyl picrylhydrazyl) was determined according to Mighri et al. (2010) **[11]**, with some modifications. 1 ml of EO at different concentrations diluted in ethanol were added to 1 ml of the DPPH solution prepared at 0.4 mM in ethanol. After 30 min of incubation in the dark, the absorbance reading at 517 nm; The mixture of 1 ml of the DPPH solution and 1 ml of ethanol is taken as control.

The decrease in absorption induced by the samples was compared to that of ascorbic acid, used as a positive control. The antioxidant potential of the samples was given as a percentage of inhibition (I%) of free radical DPPH at different concentrations. The %I was expressed on the basis of this formula:

$$I\% = [(A_{blank} - A_{sample})/A_{blank}] \times 100$$

A_{blank}: represents the absorbance of the control.

A_{sample}: represents the absorbance of the studied sample.

The IC_{50} was calculated using the linear relation between the oil concentration and the probability of the percentage of DPPH inhibition. All the measurements were performed in triplicate.

2.5.2. Ferric reducing power

The iron reducing activity of EO was determined according to the method described by Oyaizu (1986) [12] A volume of 2.5 ml of phosphate buffer (0.2 M, pH 6.6) was added to a 1 ml of various concentrations of plant extract. It is followed by 2.5 ml of potassium ferricyanide (1%). After stirring, the mixture was incubated at 50 °C for 20 min. Then, 2.5 mL of 10% trichloroacetic acid was added to the mixture, which was centrifuged at 3000 rpm for 10 min. After that, 2.5 mL of this mixture was added to 2.5 mL distilled water and 0.5 mL ferric chloride (0.1%) vigorously mixed. Finally, the absorbance was measured at 700 nm.

Essential oils were diluted in ethanol. Blank sample is prepared by replacing extracted with ethanol. Ascorbic acid was used as a positive control. All the measurements were performed in triplicate. The EC50 value is the effective concentration at which the absorbance

was 0.5 for reducing power and was obtained by interpolation from linear regression analysis [13]

3. Results and discussions

3.1. Essential oils analysis

According to the GC-MS results, *T. algeriensis* EO consists of 8 components (Table 1), whose thymol (73.84%), *p*-Cymene (12.0%) and γ-Terpinene (9.56%) respectively are regarded major components. We found that essential oil is thymol chymotype.

Table 1 Composition of essential oil of *Thymus algeriensis*

N°	Compounds	Proportion (%)
1	α-Pinene	0.10
2	β-Pinene	0.03
3	*p*-Cymene	12.0
4	γ-Terpinene	9.56
5	Linalool	3.20
6	Esdragol	0.15
7	Thymyl methyl ether	0.33
8	Thymol	73.84
Total		**99.21**
Monoterpen hydrocarbons		**21.69**
Oxygenated Monoterpens		**3.20**
Phenolic compounds		**74.32**

3.2. Antibacterial activity

Figure 1 shows the antibacterial activity of *T. algeriensis* essential oil, the essential oil of *T. algeriensis* showed an important inhibitory effect against all strains studied, The most sensitive microorganisms to this EO were M. luteus gram- positive and K. pneumoniae gram-negative.

This result is explained by the fact that thymol is recognised as the precursor of mitochondria alteration and plasmatic membrane tearing. In fact, several authors [15, 16] have explained the hight microbial inhibition by the presence of an essential oil rich in phenolic compounds such as carvacrol and thymol.

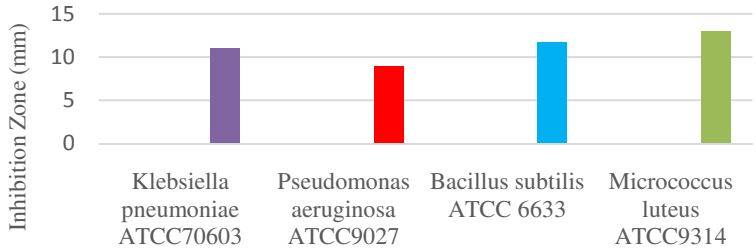


Figure 1 Inhibition diameter of bacterial growth

3.2. Antioxidant activity

3.3.1. Free radical scavenging effect

The IC_{50} value of oil and the standards used is determined and summarized in Table 2. It is defined as the concentration of the sample required to give a 50% decrease in the absorbance of the initial DPPH solution. According to the outcomes, it is observed that, the antiradical power has been increased with increasing of oil concentrations. As well, it seems that the EO is effective antioxidant compared to A. acid.

3.3.2. Ferric reducing power

The results of the EO reductive activity and ascorbic acid are presented in Table 2. As with the antiradical activity, the concentration of the EO sample has a highly significant effect on the reducing power. The reducing power is proportional to the antioxidant concentration. Similar observations have been reported by many authors [17, 18, 19].

Table 2 the antioxidant activities of *T. algeriensis* EO.

Sample	**DPPH radical IC_{50} (µg/mL)**	**Reducing power EC_{50} (µg/mL)**
T.algeriensis	39.5	1.82
Ascorbic acid	6.31	26.17

4. Conclusion

These results indicate that Thymus algeriensis is characterized by a thymol chemotype with major components thymol (73.84%), *p*-Cymene (12%), and γ-Terpinene (9.56%). Biological tests showed a significant activity of essential oil studied. This study can be considered an essential source of information for the chemical and biological properties of essential oil from an endemic species of the Algerian flora. These results can be an interesting alternative which foreshadowed application prospects in many fields such as medical, pharmaceutical and food industries.The results of the present work are agreed to some extent with the traditional uses of *Tymus algeriensis.*

References

[1] Nacim Zouari, Imen Ayadi, Nahed Fakhfakh, Ahmed Rebai, Sami Zouari. Variation of chemical composition of essential oils in wild populations of Thymus algeriensis Boiss. et Reut., a North African endemic Species Lipids in Health and Disease 2012, 11:28 pp1-12.

[2] Maria Rezzoug, Boulanouar Bakchiche, Abdelaziz Gherib, Ascrizzi Roberta, FlaminiGuido, Özge Kilinçarslan, Ramazan Mammadov, Sanaa K. Bardaweel.

Chemical composition and bioactivity of essential oils and Ethanolic extracts of Ocimum basilicum L. and Thymus algeriensis Boiss. & Reut. from the Algerian Saharan Atlas. BMC Complementary and Alternative Medicine (2019) 19:146,pp1-10.

[3] Abdulhmid A. Giweli, Ana M. Džamić, Marina D. Soković, Mihailo S. Ristić, Petar D. Marin. Chemical composition, antioxidant and antimicrobial activities of essential oil of Thymus algeriensis wild-growing in Libya. Cent. Eur. J. Biol.. 8(5) 2013. 504-511.

[4] Ismaili H, Milella L, Frih-Tetouani S, Ilidrissi A, Camporese A, Sosa S, Altinier G, Della Loggia R, Aquino R. In vivo topical anti-inflammatory and in vitro antioxidant activities of two extracts of Thymus satureioides leaves. J Ethnopharmcol. 2004;91:31–6.

[5] Sabrina Douar-Latreche , Otmane Benchabane , Naima Sahraoui , Mohamed Hazzit, Fazia Mouhouche , Aoumeur Baaliouamer. Effect of Gamma Irradiation on the Chemical Composition and Antioxidant Activity of Thymus algeriensis Extracts. Journal of Essential Oil Bearing Plants, 21:2. 2018. 449-461

[6] Miloš Nikolić, Jasmina Glamočlija, Isabel C.F.R. Ferreira, Ricardo C. Calhelha, Ângela Fernandes, Tatjana Marković, Dejan Marković, Abdulhamed Giweli, Marina Soković. Chemical composition, antimicrobial, antioxidant and antitumor activity of Thymus serpyllum L., Thymus algeriensis Boiss. & Reut and Thymus vulgaris L. essential oils. Industrial Crops and Products Volume 52, January 2014, Pages 183-190.

[7] Imen Ben El Hadj Ali, Arbi Guetat,Mohamed Boussaid. Effect of habitat fragmentation on the genetic structure of the gynodioecious Thymus algeriensis Boiss. et Reut. (Lamiaceae) in Tunisia. Plant Biosystems, 148:2, 2014 ,217-226.

[8] Stahl-Biskup, E., Saez, F., 2002. Thyme, the Genus Thymus. Taylor and Francis, London, 331.

[9] Fatma Guesmi, Issam Saidi and Ahmed Landoulsi. Effect of bioclimatic and edaphic condition on metabolite recovery diversity of Thymus algeriensis essential oils. International Journal of Herbal Medicine 2019; 7(2): 33-37.

[10] Mohamed Bilal Goudjil, SouadZighmi, Djamila Hamada, ZinebMahcene,Salah EddineBencheikh, SegniLadjel. Biological activities of essential oils extracted from Thymus capitatus (Lamiaceae). South African Journal of Botany 128 (2020) 1-9.

[11] Mighri, H., Hajlaoui, H., Akrout, A., Najjaa, H., Neffati, M., 2010. Antimicrobial and antioxidant activities of Artemisia herba-alba essential oil cultivated in tunisian arid zone. Comptes Rendus Chimie 13, 380–386.

[12] Oyaizu, M., 1986. Studies on products of browning reaction. The Japanese Journal Of Nutrition And Dietetics 44, 307–315.

[13] Piaru, S.P., Mahmud, R., Abdul Majid, A., Mahmoud Nassar, Z., 2012. Antioxidant and antiangiogenic activities of the essential oils of myristica fragrans and morinda citrifolia. Asian Pacific Journal of Tropical Medicine 5, 294–298.

[14] D. Trombetta, F. Casteli, M. G. Sarpietro, V. Venuti, M. Cristani, C. Daniele, A. Saija, G. Mazzanti and G. Bisignano, Mechanisms of antibacterial action of three monoterpenes. Antimicrob. Agents Chemother, 49 (6), 2474–2478 (2005).

[15] B. Satrani, M. Ghanmi, A. Farah, A. Aafi, H. Fougrach, B. Bourkhiss, D. Bousta and M. Talbi, Composition chimique et activité antimicrobienne de l'huile essentielle de Cladanthus mixtus. Bull. Soc. Pharm. Bordeaux, 146, 85–96 (2007).

[16] Balasundram, N., Tan, Y.A., Sambanthamurthi, R., Sundram, K., Samman, S., 2005. Antioxidant properties of palm fruit extracts. Asia Pacific Journal of Clinical Nutrition 14, 319.

[17] Cherrat, L., Espina, L., Bakkali, M., García_Gonzalo, D., Pag_an, R., Laglaoui, A., 2014. Chemical composition and antioxidant properties of laurus nobilis L. and myrtus communis L. essential oils from morocco and evaluation of their antimicrobial activity acting alone or in combined processes for food preservation. Journal of the Science of Food and Agriculture 94, 1197–1204.

[18] Yi, Z., Yu, Y., Liang, Y., Zeng, B., 2008. In vitro antioxidant and antimicrobial activities of the extract of Pericarpium citri reticulatae of a new citrus cultivar and its main flavonoids.LWT-Food Science and Technology 41, 597–603.

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Effet du taux de charge sur les propriétés du composite: Polyéthylène recyclé /charge minérale(SiO_2)/Charge végétale (poudre d'écorce de pin)

LATRECHE LEILA

Ecole Nationale Supérieure Moudjahid Ahmed Gaid Salah, Bou-saâda, M'sila, ALGERIE
karilatrech@gmail.com

Résumé

On a étudié les propriétés mécaniques d'un composite formé par l'incorporation d'une charge végétale la poudre d'écorce de pin *des régions de* ***Beni-ourtilene (nord algérien)*** *dans la matrice du composite PE/SiO_2. On a observé une augmentation de certaines propriétés comme le module d'élasticité au détriment des autres comme la résistance au choc et l'allongement à la rupture.*

Mots clés: *PE*, SiO_2, recyclage, poudre d'écorce de pin, dégradation.

1. Introduction

Les composites à matrice thermoplastique trouvent de nombreuses applications dans tous les domaines en raison de leur meilleure résistance spécifique, un faible coût, une faible densité, une bonne tenue à la corrosion et une faible conductivité thermique.

Un matériau composite est un assemblage intime à l'échelle microscopique d'au moins deux composants non miscibles à structures différentes dont les propriétés de chaque constituant se combinent pour former un matériau hétérogène ayant des performances globales fortement améliorées que aucun constituant pris seul ne possède**[1-3].**

La grande consommation des matériaux composites de longue durée de vie, a un impact sur la pollution de l'environnement. Ce problème a poussé les scientifiques à substituer ces matériaux traditionnels par des composites biodégradables en incorporant des charges végétales. Depuis quelques années, des recherches sont menées pour trouver des solutions à la pollution due à ces matériaux polymériques **[4].**

Le but de ce travail est la réalisation d'un composite biodégradable à base de polyéthylène recyclé renforcé par un mélange de charges (SiO_2/ poudre d'écorce de pin) et d'étudier les effets du taux de la charge végétale utilisée sur les propriétés du composite obtenu.

On appelle charge tout composé pulvérulent, fibreux ou en film non miscible avec le polymère et qui ajoutée en quantité importante à celui-ci améliore de manière sensible les caractéristiques du matériau auquel il est incorporé **[5-6].**

L'Algérie avec sa richesse en masse végétale possède une large variété des charges végétales qui peuvent être utilisées dans le domaine des matériaux composites comme l'écorce de pin.

Les résines polyéthylènes (PE) ont fait l'objet de nombreuses études par le passé, c'est pourquoi dans cette étude, nous ferons le point sur les connaissances acquises sur leurs composites en essayant d'incorporer une charge minérale(SiO_2) et une charge végétale (la poudre d'écorce de pin : PEP).

Il s'agira donc de définir des conditions favorables à la dispersion du SiO_2 et de la une charge végétale (la poudre d'écorce de pin) dans la matrice polyéthylène recyclé (PE) par différentes caractérisations dont le but de déterminer les propriétés de ces biocomposites produits.

2. Expérimentale

2.1. Les matériaux utilisés

-Le Polyéthylène basse densité recyclé, (PEBD r). C'est un produit commercialisé sous la marque ***B-24*** vendue par ***« l'Entreprise Nationale des Industries Pétrolières (ENIP)»*** de Skikda, qu'on a recyclé 2 fois au niveau de notre laboratoire.

-SiO_2 non traitée

-La charge végétale: on a utilisé une charge locale, on a broyé l'écorce de pin des régions de **Beni-ourtilene (nord algérien)** jusqu'à l'obtention d'une poudre.

2.2. Elaboration des matériaux composites

2.2. 1.Traitement de la poudre d'écorce de pin

Le traitement de la poudre d'écorce de pin a été réalisé en introduisant la poudre d'écorce de pin qui a été séchée dans une étuve à 105°C pendant 48 heures, dans une solution de toluène /éthanol (2v/1v) avec vive agitation pendant 24 heures à température ambiante. Après filtration, la poudre d'écorce de pin récupérée a été lavée avec l'eau distillée plusieurs fois puis séchée dans une étuve à 80°C pendant 48heures. La poudre d'écorce de pin obtenue a été traitée par l'acide stéarique, l'imprégnation a été faite par une solution de toluène à 80C° pendant 24 heures, puis séchée à 105°C pendant 24heures.

2.2.2. Préparation des composites

Pour élaborer nos matériaux composites, On a utilisé un brabender ; les biocomposites ont été obtenus en introduisant 40g du mélange PE/SiO_2/ poudre d'écorce de pin traitée(PEP) (qui a été séchée pendant 24h dans une étuve à 90 °C) dans la chambre du plastographe à une température de 190°C pendant 12 minutes, afin d'être malaxés à l'état fondu dans le brabender.

Ces biocomposites sont désignés par PE/5SiO_2/PEP. Les biocomposites obtenus sont broyés séparément dans un broyeur de marque DREHER BRABENDER, pour préparer les éprouvettes des biomatériaux élaborés. Les éprouvettes destinées à la mesure des propriétés mécaniques ont été préparées par compression sur une presse type « *Controlab* » à 190°C et sous une pression de 150 kg/cm^2 pendant un temps total égal à 10 minutes (3 minutes pour le préchauffage et 7 minutes concernant la compression).

3. Caractérisations mécaniques

3. 1. Essai de traction

Les essais de traction ont été effectués sur une machine universelle d'essai mécanique type *« ZWICK modèle matériel Prufung 1445 »* assistée par un microordinateur. Les éprouvettes sont préparées selon les spécifications de la norme A.S.T.M. D-638. L'éprouvette de géométrie parfaitement définie est encastrée à deux extrémités dans des mâchoires. L'une de ces mâchoires

est fixe, l'autre est mobile qui est reliée à un système d'entraînement à vitesse de déplacement égale à 25 mm/ min. Les cinq essais ont été effectués dans les conditions normales de température et de pression.

3. 2. Résistance au Choc

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil et qui consiste fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau et un emplacement pour éprouvette, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc. L'éprouvette préparée selon la norme ISO R180, est encastrée à l'une de ses extrémités entre deux mâchoires et percutée à l'autre extrémité. L'entaille que l'on introduit comme amorce de rupture pour concentrer les contraintes et fragiliser l'éprouvette est de 1 mm. Le choc est donné au centre de l'éprouvette par un marteau de 7,5 Kg. Cinq essais ont été réalisés, puis une valeur moyenne est calculée.

4. Résultats et discussions

Les variations du module d'élasticité (E) en traction pour les composites PEr/5SiO_2/PEP en fonction du taux de PEP sont représentées dans la **figure 1.**

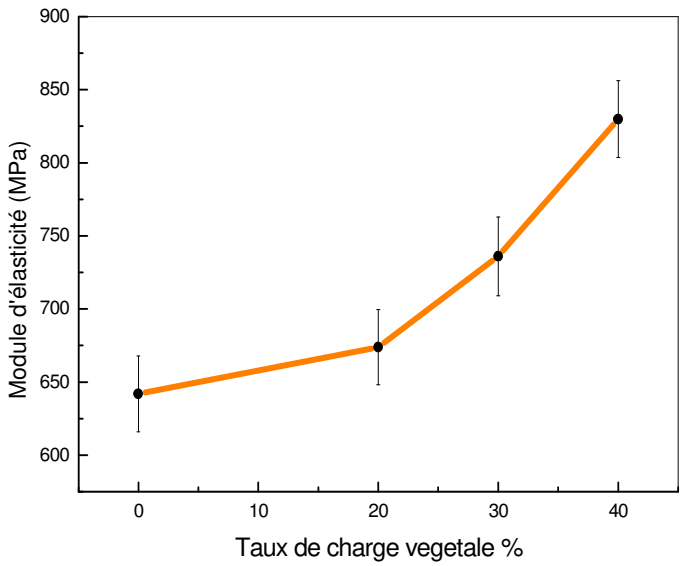


Figure.1: Variations du module d'élasticité du PEr/5SiO_2/PEP en fonction du taux de PEP

Les variations de l'allongement à la rupture du PEr/5SiO_2/PEP en fonction du taux de PEP sont représentées dans la **figure 2.**

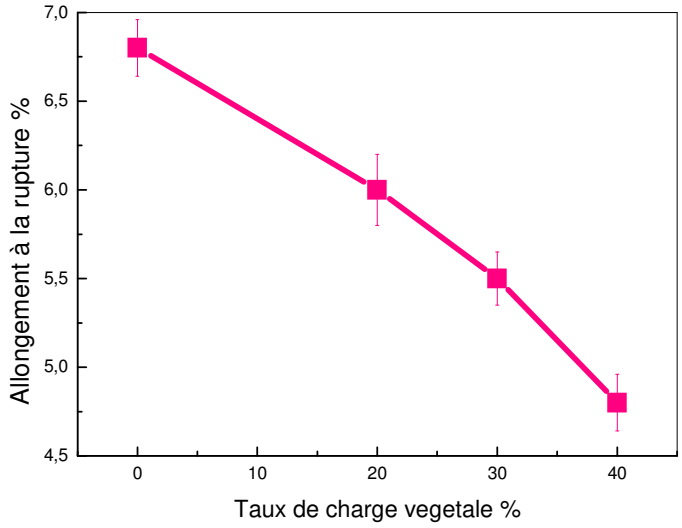


Figure .2: Variations de l'allongement à la rupture du PEr/5SiO_2/PEP en fonction du taux de PEP

On remarque une augmentation du module d'élasticité du biocomposite PEr/5SiO_2/PEP avec l'incorporation de la poudre d'écorce de pin. Cet effet de renforcement, met en évidence une certaine adhésion entre les différents constituants du biocomposite PEr/5SiO_2/PEP.

Les variations de la résistance au choc Izod (a_k) pour des échantillons avec entailles pour les biocomposites PEr/5SiO_2/PEP en fonction du taux de PEP sont représentées dans la **figure 3.**

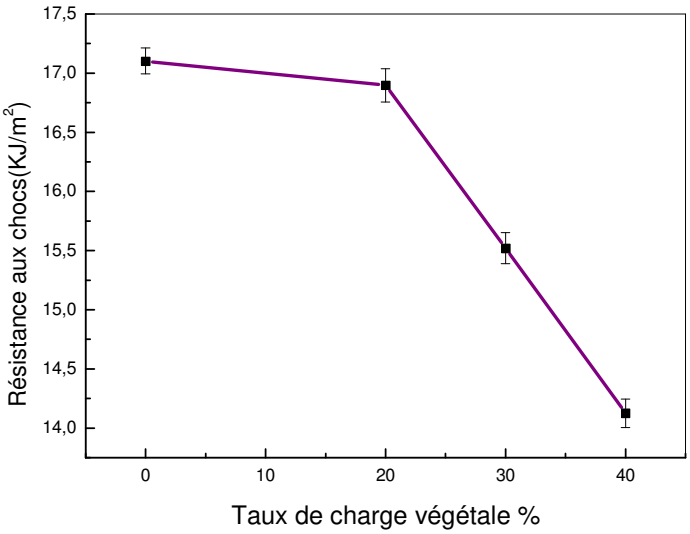


Figure3: Variations de la résistance au choc Izod (a_k) du PEr/5SiO_2/PEP en fonction du taux de PEP

L'ajout d'une charge organique (la poudre d'écorce de pin) au composite à base d'un polymère recyclé conduit à une diminution de la résistance au choc et de l'allongement à la rupture.

Une décroissance de la résistance au choc est observée pour tous les biomatériaux. Cette importante chute s'explique par une transition ductile-fragile dans le comportement des biomatériaux.

5. Conclusions

- La réalisation des composites est un processus complexe, en effet la non miscibilité des composants entre eux a été un frein au développement de cette catégorie de matériaux.

-Dans un souci de protection de l'environnement et de santé publique, les composites tendent à intégrer un caractère écologique.

-Des recherches ont porté leur attention sur les composites renforcés par les charges végétales.

-Ces biocomposites présentent des propriétés mécaniques susceptibles d'être utilisées dans les domaines techniques et dans de nombreux secteurs d'activités (automobile, bâtiment).

6. Références

[1] G. Renard, A.E. Poitou. Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère. Paris: Lavoisier, 2005, p. 22-130.

[2] P, K, Mallick, Composites Engineering Handbook. NY, USA: Marcel Dekker, 1997, p. 57-115

[3]L.Latreche, N. Haddaoui, M.E.Cagiao ,Russian Journal of Applied Chemistry89,10(2016)1713-1721.

[4] D. C. Miles, et J. H. Briston, "Technologie des Polymères". Dunod, Paris, 1968.

[5] L.Latreche, N.Haddaoui, M.E.Cagiao,Revue Roumaine de Chimie 62,3(2017)267-276.

[6] J. M. Berthelot, "Composite Materials Mechanical Behavior and Structural Analysis". Springer, Berlin, 1998.

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Caractérisation du composite : Polyéthylène/ SiO_2 /Poudre des noyaux des dattes

LATRECHE LEILA

Ecole Nationale Supérieure Moudjahid Ahmed Gaid Salah, Bou-saâda, M'sila, ALGERIE

karilatrech@gmail.com

Résumé

On a étudié les propriétés mécaniques d'un composite formé par l'incorporation d'une charge végétale la poudre des noyaux des dattes *des régions du sud algérien dans la matrice du composite PE/SiO_2. On a observé une augmentation de certaines propriétés comme le module d'élasticité et la densité, au détriment des autres comme la résistance au choc et l'allongement à la rupture.*

Mots clés: *PE*, SiO_2, recyclage, poudre des noyaux des dattes, dégradation.

1. Introduction

Notre environnement est envahi de matériaux utilisés quotidiennement comme les matériaux d'emballage, les articles intérieurs de l'automobile qui ne se dégradent pas ou mettent des années pour se détruire. Depuis quelques années, des recherches sont menées pour trouver des solutions à la pollution due à ces matériaux polymériques **[1-3].** Cette étude a pour intérêt de résoudre ce problème. On se propose d'utiliser des matières issues du recyclage du polyéthylène (PE) pour préparer des matériaux composites (PE/SiO_2/poudre des noyaux des dattes) du futur de telle sorte qu'après leurs utilisations, ils se dégradent rapidement. Ces matériaux doivent entre autre posséder des propriétés indispensables pour les applications auxquelles ils sont destinés.

Un matériau composite est un assemblage intime à l'échelle microscopique d'au moins deux composants non miscibles à structures différentes dont les propriétés de chaque constituant se combinent pour former un matériau hétérogène ayant des performances globales fortement améliorées que aucun constituant pris seul ne possède.

On appelle charge tout composé pulvérulent, fibreux ou en film non miscible avec le polymère et qui ajoutée en quantité importante à celui-ci améliore de manière sensible les caractéristiques du matériau auquel il est incorporé **[4-6].**

L'Algérie avec sa richesse en masse végétale possède une large variété des charges végétales qui peuvent être utilisées dans le domaine des matériaux composites.

Les résines polyéthylènes (PE) ont fait l'objet de nombreuses études par le passé, c'est pourquoi dans cette étude, nous ferons le point sur les connaissances acquises sur leurs composites en essayant d'incorporer une charge minérale(SiO_2) et une charge végétale (la poudre des noyaux des dattes). Il s'agira donc de définir des conditions favorables à la dispersion du SiO_2 et de la une charge végétale

(la poudre des noyaux des dattes) dans la matrice polyéthylène recyclé (PE) par différentes caractérisations dont le but de déterminer les propriétés de ces biocomposites produits.

2. Expérimentale

2.1. Les matériaux utilisés dans notre étude sont :

-Le Polyéthylène basse densité recyclé, (PEBDr). C'est un produit commercialisé sous la marque ***B-24*** vendue par ***« l'Entreprise Nationale des Industries Pétrolières (ENIP)»*** de Skikda, qu'on a recyclé 2 fois au niveau de notre laboratoire.

-SiO_2 non traitée

-La charge végétale: on a utilisé une charge locale, on a broyé les noyaux des dattes jusqu'à l'obtention d'une poudre.

2.2. Elaboration des matériaux composites

2.2. 1.Traitement de la poudre des noyaux des dattes

Le traitement de la poudre des noyaux des dattes a été réalisé en introduisant la poudre des noyaux des dattes qui a été séchée dans une étuve à 105°C pendant 48 heures, dans une solution de toluène /éthanol (2v/1v) avec vive agitation pendant 24 heures à température ambiante. Après filtration, la poudre des noyaux des dattes récupérée a été lavée avec l'eau distillée plusieurs fois puis séchée dans une étuve à 80°C pendant 48heures. La poudre des noyaux des dattes obtenue a été traitée par l'acide stéarique, l'imprégnation a été faite par une solution de toluène à 80C° pendant 24 heures, puis séchée à 105^0C pendant 24heures.

2.2.2. Préparation des composites

Pour élaborer nos matériaux composites, On a utilisé un brabender ; les biocomposites ont été obtenus en introduisant 40g du mélange PE/SiO_2/ poudre des noyaux des dattes traitée(PND) (qui a été séchée pendant 24h dans une étuve à 90 °C) dans la chambre du plastographe à une température de 190°C pendant 12 minutes, afin d'être malaxés à l'état fondu dans le brabender.

Ces biocomposites sont désignés par PE/5SiO_2 / PND. Les biocomposites obtenus sont broyés séparément dans un broyeur de marque DREHER BRABENDER, pour préparer les éprouvettes des biomatériaux élaborés.Les éprouvettes destinées à la mesure des propriétés mécaniques ont été préparées par compression sur une presse type « *Controlab* » à 190°C et sous une pression de 150 kg/cm^2 pendant un temps total égal à 10 minutes (3 minutes pour le préchauffage et 7 minutes concernant la compression).

3. Caractérisations

3. 1. Caractérisations mécaniques

3.1.1. Essai de traction

Les essais de traction ont été effectués sur une machine universelle d'essai mécanique type *« ZWICK modèle matériel Prufung 1445 »* assistée par un microordinateur. Les éprouvettes sont préparées selon les spécifications de la norme A.S.T.M. D-638. L'éprouvette de géométrie

parfaitement définie est encastrée à deux extrémités dans des mâchoires. L'une de ces mâchoires est fixe, l'autre est mobile qui est reliée à un système d'entraînement à vitesse de déplacement égale à 25 mm/ min. Les cinq essais ont été effectués dans les conditions normales de température et de pression.

3.1.2. Résistance au Choc

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil et qui consiste fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau et un emplacement pour éprouvette, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc. L'éprouvette préparée selon la norme ISO R180, est encastrée à l'une de ses extrémités entre deux mâchoires et percutée à l'autre extrémité. L'entaille que l'on introduit comme amorce de rupture pour concentrer les contraintes et fragiliser l'éprouvette est de 1 mm. Le choc est donné au centre de l'éprouvette par un marteau de 7,5 Kg. Cinq essais ont été réalisés, puis une valeur moyenne est calculée.

3.2. Caractérisation physique : mesure de la densité

La densité des échantillons a été déterminée par Pycnomètre.

4. Résultats et discussions

Les variations du module d'élasticité (E) en traction pour les composites PEr/SiO_2/PND en fonction du taux de PND (en pcr) sont représentées dans la **figure 1.**

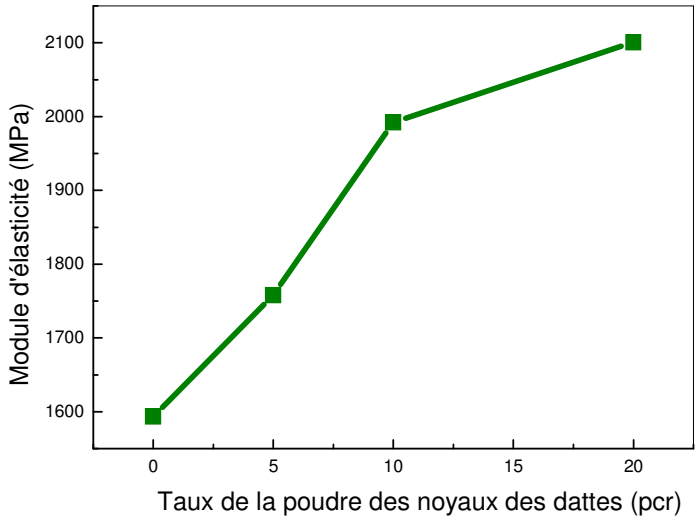


Figure.1: Variations du module d'élasticité du PEr/SiO_2/PND en fonction du taux de PND

Les variations de l'allongement à la rupture pour les composites PEr/SiO_2/PND en fonction du taux de PND (en pcr) sont représentées dans la **figure 2.**

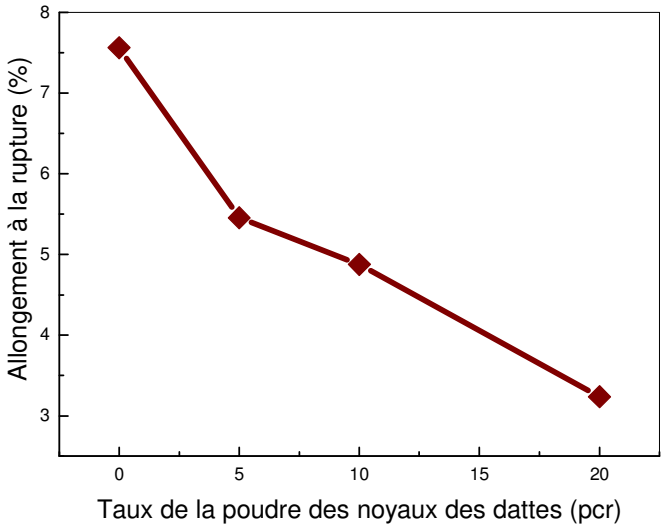


Figure .2: Variations de l'allongement à la rupture du PEr/SiO_2/PND en fonction du taux de PND

On remarque une augmentation du module d'élasticité et de la densité du biocomposite PEr/SiO_2/PND avec l'incorporation de la poudre des noyaux des dattes. Cet effet de renforcement, met en évidence une certaine adhésion entre les différents constituants du biocomposite PEr/SiO_2/PND.

Les variations de la résistance au choc Izod (a_k) pour des échantillons avec entailles pour les biocomposites PEr/SiO_2/PND en fonction du taux de PND, sont représentées dans la **figure 3.**

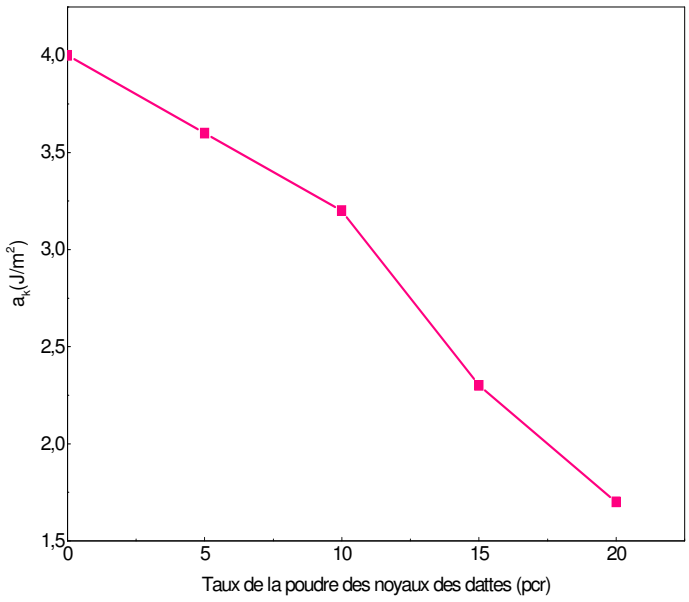


Figure3: Variations de la résistance au choc Izod (a_k) du PEr/SiO_2/PND en fonction du taux de PND

Les variations de la densité pour les biocomposites du PEr/SiO_2/PND en fonction du taux de PND sont représentées dans la **figure 4.**

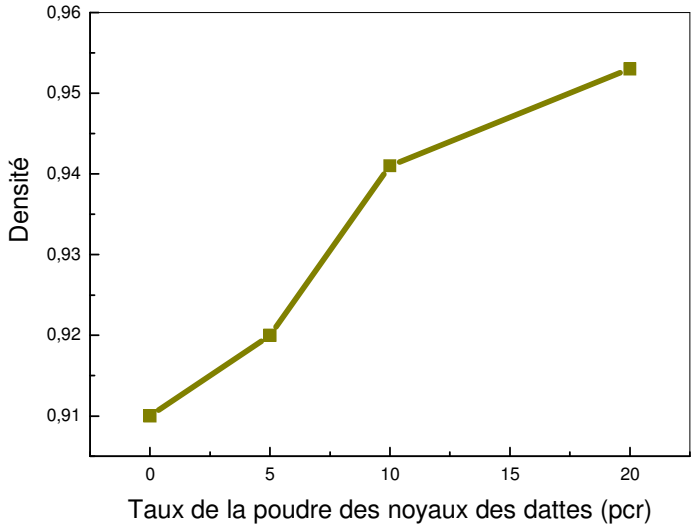


Figure.4: Variations de la densité du PEr/SiO_2/PND en fonction du taux de PND

L'ajout d'une charge organique (la poudre des noyaux des dattes) au composite à base d'un polymère recyclé conduit à une diminution de la résistance au choc et de l'allongement à la rupture. Une décroissance de la résistance au choc est observée pour tous les biomatériaux. Cette importante chute s'explique par une transition ductile-fragile dans le comportement des biomatériaux.

5. Conclusions

-D'une manière générale, les propriétés d'un polymère seul sont insuffisantes pour conférer à l'objet que l'on veut fabriquer toutes les propriétés souhaitées. C'est pourquoi on s'oriente de plus en plus vers leur composites

-Les composites ne cessent d'évoluer vers des produits qui sont, soit les moins coûteux possibles, soit les plus performants, ou bien les deux à la fois.

-Dans un souci de protection de l'environnement et de santé publique, les composites tendent à intégrer un caractère écologique.

-Des recherches ont porté leur attention sur les composites renforcés par les charges végétales.

-Ces composites présentent des propriétés mécaniques susceptibles d'être utilisées dans les domaines techniques et dans de nombreux secteurs d'activités (automobile, bâtiment).

-Ce succès incontestable est lié aux propriétés intrinsèques des renforts végétales.

6. Références

[1] G. Renard, A.E. Poitou. Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère. Paris: Lavoisier, 2005, p. 22-130.

[2] P, K, Mallick, Composites Engineering Handbook. NY, USA: Marcel Dekker, 1997, p. 57-115

[3]L.Latreche, N. Haddaoui, M.E.Cagiao ,Russian Journal of Applied Chemistry89,10(2016)1713-1721.

[4] D. C. Miles, et J. H. Briston, "Technologie des Polymères". Dunod, Paris, 1968.

[5] L.Latreche, N.Haddaoui, M.E.Cagiao,Revue Roumaine de Chimie 62,3(2017)267-276.

[6] J. M. Berthelot, "Composite Materials Mechanical Behavior and Structural Analysis". Springer, Berlin, 1998.

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Effet du taux de la charge végétale sur les propriétés mécaniques du composite PE/$CaCO_3$ / fibre de pétiole de palmier dattier

LATRECHE LEILA

Ecole Nationale Supérieure Moudjahid Ahmed Gaid Salah, Bou-saâda, M'sila, ALGERIE
karilatrech@gmail.com

Résumé

On a étudié les propriétés mécaniques d'un composite formé par l'incorporation d'une charge végétale la fibre de pétiole de palmier dattier de la région de ***Touggourt (sud algérien)*** *dans la matrice du composite PE / $CaCO_3$. On a observé une augmentation de certaines propriétés comme le module d'élasticité au détriment des autres comme la résistance au choc et l'allongement à la rupture.*

Mots clés: *PE, $CaCO_3$, fibre de pétiole de palmier dattier.*

1. Introduction

L'incorporation des charges dans les polymères est connue comme l'une des techniques permettant d'améliorer ses propriétés et d'élargir leurs domaines d'applications. De plus, elle est un moyen économique pour développer un nouveau matériau répondant à des applications parfois biens spécifiques. Les composites renforcés par des fibres synthétiques, comme les fibres d'aramide, les fibres de carbone ou les fibres de verres sont très utilisés dans plusieurs secteurs, ce qui peut conduire à des conséquences néfastes pour l'environnement. L'incorporation des charges naturelles dans les matrices polymériques s'est développée et a permis de diminuer les méfaits sur l'environnement. Les charges naturelles minérales permettent souvent d'améliorer les propriétés électriques, thermiques et les mécaniques. Les composites renforcés des charges naturelles d'origine végétale sont actuellement en forte expansion en raison de leur : effet environnemental, faible coût, densité peu élevée, biodégradabilité, disponibilité et leur capacité d'être recyclé **[1-3]**.

De nombreuses techniques ont été proposées afin d'obtenir des matériaux correspondant aux critères exigés. Parmi eux, l'incorporation des charges végétales au sein des polymères, ce qui nous mène à des matériaux dits biocomposites. Les composites à matrice thermoplastique trouvent de nombreuses applications dans tous les domaines en raison de leur meilleure résistance spécifique, un faible coût, une faible densité, une bonne tenue à la corrosion et une faible conductivité thermique.

Le but de ce travail est la réalisation d'un composite biodégradable à base de polyéthylène renforcé par un mélange de charges ($CaCO_3$/ fibre de pétiole de palmier dattier) et d'étudier les effets du taux de la charge végétale utilisée sur les propriétés des biocomposites obtenus **[4-6].**

L'Algérie avec sa richesse en masse végétale possède une large variété des charges végétales qui peuvent être utilisées dans le domaine des matériaux composites comme la fibre de pétiole de palmier dattier.

Les résines polyéthylènes (PE) ont fait l'objet de nombreuses études par le passé, c'est pourquoi dans cette étude, nous ferons le point sur les connaissances acquises sur leurs composites en essayant d'incorporer une charge minérale($CaCO_3$) et une charge végétale (fibre de pétiole de palmier dattier: FPPD).

2. Expérimentale

2.1. Les matériaux utilisés

- Le Polyéthylène basse densité (PEBD). C'est un produit commercialisé sous la marque ***B-24*** vendue par ***« l'Entreprise Nationale des Industries Pétrolières (ENIP)»*** de Skikda.

- **La charge minérale :** La charge utilisée est le carbonate de calcium $CaCO_3$ commercialisé sous la marque Hermacarb 2FT, fournie par la Société Tunisienne d'Industrie de Carbonate de Calcium(STICC).C'est une charge traitée caractérisée par sa blancheur éclatante, sa pureté et son pourcentage élevé de fines particules de diamètre moyen de 2 µm.

-La charge végétale utilisée

Le charge végétale utilisée est la fibre de pétiole (kornaf) de palmier dattier, de la région de **Touggourt** (sud algérien). Ces feuilles ont été récoltées en fin de maturité, dans la même saison, et séparées des rachis.

Les pétioles de palmier dattier lavés**,** ont été laissés à l'air libre pour quelques jours pour réduire leurs taux d'humidité, puis ils ont été étuvés à 60°C pendant 24 heures, enfin ils ont été broyés et tamisés afin d'obtenir une fibre fine.



Figure. 1 : Pétiole de palmier dattier

2.2. Elaboration des matériaux composites

2.2. 1.Traitement de la fibre de pétiole de palmier dattier



Figure. 2 : Traitement des fibres de pétiole de palmier dattier

Le traitement de la fibre de pétiole de palmier dattier a été réalisé en introduisant la fibre de pétiole de palmier dattier qui a été séchée dans une étuve à 105°C pendant 48 heures, dans une solution de toluène /éthanol (2v/1v) avec vive agitation pendant 24 heures à température ambiante. Après filtration, la fibre de pétiole de palmier dattier récupérée a été lavée avec l'eau distillée plusieurs fois puis séchée dans une étuve à 80°C pendant 48heures. La fibre de pétiole de palmier dattier obtenue a été traitée par l'acide stéarique, l'imprégnation a été faite par une solution de toluène à 80C° pendant 24 heures, puis séchée à 105°C pendant 24heures.

2.2.2. Préparation des biocomposites

Pour élaborer nos matériaux composites, On a utilisé un mélangeur à deux cylindres, les biocomposites ont été obtenus en introduisant le mélange PE/5$CaCO_3$/ fibre de pétiole de palmier dattier traitée (FPPD) (qui a été séchée pendant 24h dans une étuve à 90 °C) à une température de 170°C pendant 12 minutes, afin d'être malaxés à l'état fondu.

Ces biocomposites sont désignés par la formulation: PE/5$CaCO_3$/FPPD. Les biocomposites obtenus sont broyés séparément dans un broyeur de marque DREHER BRABENDER, pour préparer les éprouvettes des biomatériaux élaborés. Les éprouvettes destinées à la mesure des propriétés mécaniques ont été préparées par compression sur une presse type «

Controlab » à 170°C et sous une pression de 150 kg/cm^2 pendant un temps total égal à 10 minutes (3 minutes pour le préchauffage et 7 minutes concernant la compression).

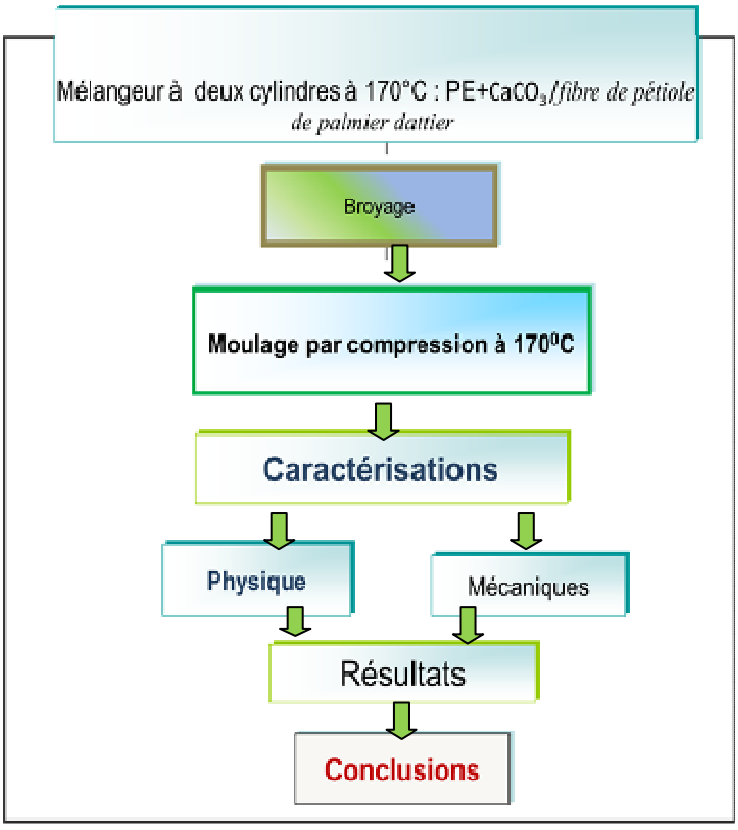


Figure. 3 : Organigramme de la partie expérimentale

3. Caractérisations mécaniques

3. 1. Essai de traction

Les essais de traction ont été effectués sur une machine universelle d'essai mécanique type « *ZWICK modèle matériel Prufung 1445* » assistée par un microordinateur. Les éprouvettes sont préparées selon les spécifications de la norme A.S.T.M. D-638. L'éprouvette de géométrie parfaitement définie est encastrée à deux extrémités dans des mâchoires. L'une de ces mâchoires est fixe, l'autre est mobile qui est reliée à un système d'entraînement à vitesse de déplacement égale à 25 mm/ min. Les cinq essais ont été effectués dans les conditions normales de température et de pression.

3. 2. Résistance au Choc

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil et qui consiste fondamentalement en un pendule lourd portant à son extrémité libre un marteau et un emplacement pour éprouvette, ainsi qu'un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc. L'éprouvette préparée selon la norme ISO R180, est encastrée à l'une de ses extrémités entre deux mâchoires et

percutée à l'autre extrémité. L'entaille que l'on introduit comme amorce de rupture pour concentrer les contraintes et fragiliser l'éprouvette est de 1 mm. Le choc est donné au centre de l'éprouvette par un marteau de 7,5 Kg. Cinq essais ont été réalisés, puis une valeur moyenne est calculée.

4. Caractérisation physique

Test de vieillissement-Absorption d'eau.

5. Résultats et discussions

Les variations du module d'élasticité (E) en traction pour les biocomposites PE/5$CaCO_3$/FPPD en fonction du taux de FPPD sont représentées dans la **figure .4.**

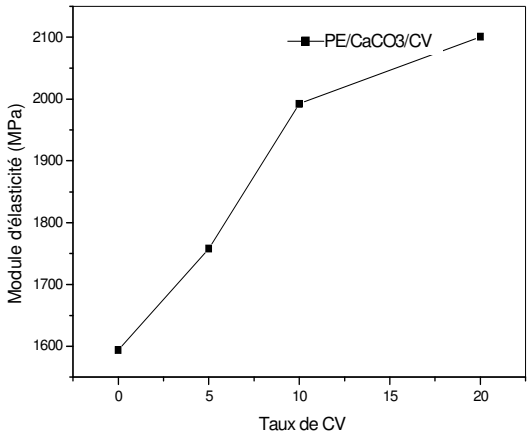


Figure.4: Variations du module d'élasticité du PE/5$CaCO_3$/FPPD en fonction du taux de FPPD

Les variations de l'allongement à la rupture du PE/5$CaCO_3$/FPPD en fonction du taux de FPPD sont représentées dans la **figure. 5.**

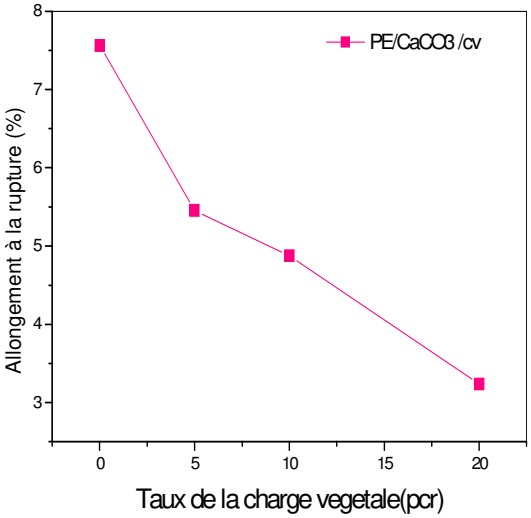


Figure .5: Variations de l'allongement à la rupture du PE/5$CaCO_3$/FPPD en fonction du taux de FPPD

On remarque une augmentation du module d'élasticité des biocomposites PE/5$CaCO_3$/FPPD avec l'incorporation de la fibre de pétiole de palmier dattier. Cet effet de renforcement, met en évidence une certaine adhésion entre les différents constituants des biocomposites PE/5$CaCO_3$/FPPD.

Les variations de la résistance au choc Izod (a_k) pour des échantillons avec entailles pour les biocomposites PE/5$CaCO_3$/FPPD en fonction du taux de FPPD sont représentées dans la **figure .6.**

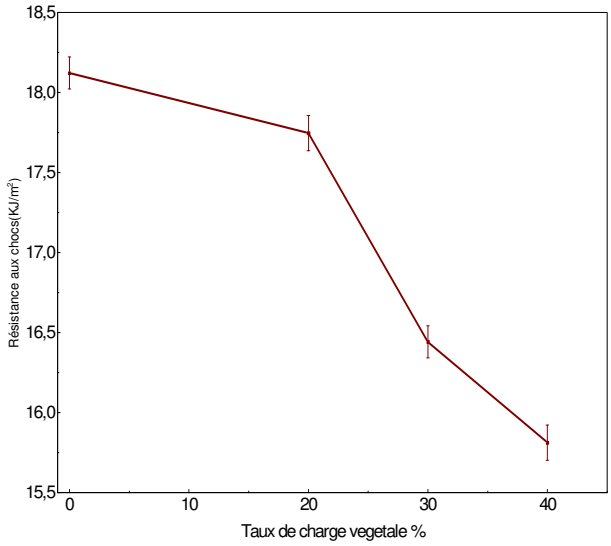


Figure.6 : Variations de la résistance au choc Izod (a_k) du PE/5$CaCO_3$/FPPD en fonction du taux de FPPD

L'ajout d'une charge organique (la fibre de pétiole de palmier dattier) au composite à base d'un polymère conduit à une diminution de la résistance au choc et de l'allongement à la rupture.

Une décroissance de la résistance au choc est observée pour tous les biomatériaux. Cette importante chute s'explique par une transition ductile-fragile dans le comportement des biomatériaux.

-L'ajout de 5 pcr de fibre de pétiole de palmier dattier à la matrice conduit à une augmentation de la prise en eau par rapport au composite PE/ 5CaCO3 seul en raison de l'affinité de la fibre de pétiole de palmier dattier avec l'eau. Pour des temps d'immersion inférieurs à 120 heures, la prise en eau augmente légèrement avec ce paramètre, ensuite la vitesse de prise en eau augmente voir **figure.7.**

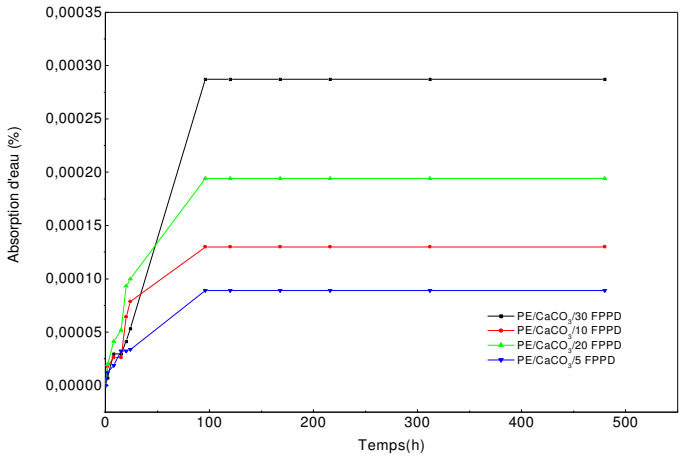


Figure.7: Taux d'absorption d'eau du PE/5$CaCO_3$/FPPD en fonction du temps et du taux de FPPD

6. Conclusions

Notre environnement est envahi de matériaux utilisés quotidiennement comme les matériaux d'emballage, qui ne se dégradent pas ou mettent des années pour se détruire, depuis quelques années, des recherches sont menées pour trouver des solutions à la pollution due à ces emballages 'plastiques' et c'est dans ce contexte que notre étude trouve son intérêt.

On se propose d'utiliser des matières issues de la biomasse (fibre de pétiole de palmier dattier) pour préparer des matériaux de futur de telle sorte qu'après leurs utilisations, ils se dégradent rapidement naturellement. Ces matériaux doivent entre autre posséder des propriétés indispensables pour les applications auxquelles ils sont destinés.

-Notre travail consiste à incorporer un mélange de charges ($CaCO_3$/ fibre de pétiole de palmier dattier) dans la matrice du polyethylène et étudier les variations de ses propriétés en fonction du taux de la fibre de pétiole de palmier dattier.

-Ces biocomposites présentent des propriétés mécaniques susceptibles d'être utilisées dans les domaines techniques et dans de nombreux secteurs d'activités (automobile, bâtiment).

7. Références

[1] G. Renard, A.E. Poitou. Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère. Paris: Lavoisier, 2005, p. 22-130.
[2] P, K, Mallick, Composites Engineering Handbook. NY, USA: Marcel Dekker, 1997, p. 57-115
[3]L.Latreche, N. Haddaoui, M.E.Cagiao ,Russian Journal of Applied Chemistry89,10(2016)1713-1721.
[4] D. C. Miles, et J. H. Briston, "Technologie des Polymères". Dunod, Paris, 1968.
[5] L.Latreche, N.Haddaoui, M.E.Cagiao,Revue Roumaine de Chimie 62,3(2017)267-276.
[6] J. M. Berthelot, "Composite Materials Mechanical Behavior and Structural Analysis". Springer, Berlin, 1998.

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Etude de l'efficacité inhibitrice d'un extrait d'Aloe vera sur un acier au carbone dans un milieu agressif.

Naima Benachour
Département de chimie, faculté des sciences, université du 20Aout 1955-Skikda-

Khawla Flira
Département de chimie, faculté des sciences, université du 20Aout 1955-Skikda-

Résumé

L'utilisation des inhibiteurs verts est l'une des techniques d'actualité qui assure une bonne protection des matériaux, lorsqu'ils sont en contact avec des milieux très agressifs tel que le milieu acide borique, et NaCl. Dans cette étude on a exploité les méthodes électrochimiques stationnaires telles que l'évolution du potentiel libre en fonction du temps, les courbes de polarisation ainsi que la spectroscopie d'impédance électrochimique. Les résultats obtenus dans le milieu NaCl montrent une diminution de la vitesse de corrosion en présence d'inhibiteur pour toutes les concentrations, d'une autre part le potentiel de corrosion est affecté par l'ajout de l'Aloe Vera ce qui confirme le caractère mixte de l'inhibiteur. Nous constatons qu'il ya un bon accord entre les valeurs de l'efficacité inhibitrice déterminées par les courbe de polarisation et celle issues des mesures d'impédance, elle augmente avec l'augmentation de la concentration.

Mots clés : Acier au carbone, corrosion, inhibiteur vert, NaCl, méthodes électrochimiques.

1. Introduction

Les aciers au carbone sont largement employés dans l'industrie vue leurs bonnes propriétés mécaniques et physico-chimiques ainsi leurs faible cout, les raisons pour lesquels ils sont employés dans tous les domaines : le bâtiment, les boites de conserves alimentaires, les composés électroniques, industrie pétrolière…etc. Ces matériaux sont généralement soumis à de nombreuses sollicitations extérieures et agressives vis à vis la corrosion. Ce phénomène est un problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif. La corrosion des métaux est dans la grande majorité des cas, une réaction électrochimique (oxydoréduction) qui fait intervenir le métal et son environnement. Les moyens de lutte contre la corrosion sont de trois types : soit utiliser des alliages spéciaux plus résistants ; il s'agit de remplacer les aciers au carbone par des aciers alliés,

principalement des aciers inoxydables à base de chrome et de nickel, ou bien conserver les aciers au carbone ou les aciers faiblement alliés et les protéger, par des revêtements anticorrosifs ou bien par l'ajout d'inhibiteurs de corrosion au sein du milieu. Les inhibiteurs de corrosion considérés peuvent interférer avec la réaction anodique ou cathodique et forment une barrière protectrice sur la surface du métal contre les agents corrosifs. La structure moléculaire de ces inhibiteurs joue un rôle très important dans le processus de l'inhibition. Afin d'étudier l'effet de la structure des inhibiteurs organiques sur le phénomène d'inhibition de corrosion, notre choix s'est porté sur la plante de l'Aloe Vera, le milieu agressif une solution de chlorure de sodium 3 g/l et 30 g/l. Ainsi qu'un milieu acide borique. L'objectif de ce travail est l'étude du comportement électrochimique d'un acier au carbone dans différents milieux agressifs et d'autre part d'étudier l'effet de l'Aloe Vera comme inhibiteur de corrosion.

2. protocole expérimental

Les mesures électrochimiques sont réalisées dans une cellule en verre PYREX, d'une contenance de 100 ml, cette dernière est munie d'une double paroi et d'un couvercle à quatre orifices, permettant de placer d'une façon fixe et reproductible les différentes électrodes: Une électrode de travail (acier au carbone); une contre-électrode (platine) ;une électrode de référence (Ag/AgCl).

2.1 Préparation de l'électrode de travail

L'électrode est découpée mécaniquement à partir d'une plaque d'acier au carbone, la surface découpée est 1cm^2 ;Puis soudée la pièce à un fil électrique. Dans cette étape en utilise fer à souder et l'étain, L'étain fond grâce à la chaleur de fer à souder ; L'ensemble est enrobé avec une résine thermodurcissable à deux composants (la résine et le durcisseur). L'électrode de travail est polie pour prendre l'aspect d'un miroir à l'aide d'un papier abrasif de granulométrie croissante jusqu'à 4000 ; dans cette étape, on a utilisé une polisseuse de la sérié FORCIPOL 2V. En suite, l'électrode est nettoyée par l'acétone et un rinçage à l'eau distillée.

2.2 Préparation de l'Aloe Vera

La préparation de l'extrait solide/liquide est réalisée selon les deux méthodes : Macération et évaporation. Choisissez une feuille épaisse qui est en bonne santé situé vers le bas de la plante. Pour retirer la feuille, couper à un angle proche de la base de la plante. Elle devrait sortir facilement et avoir une base blanche. Apres avoir bien pris soin de la laver, placez la feuille d'Aloe Vera sur une surface plane. Découpez soigneusement, à l'aide d'un couteau bien aiguisé. On a pesé la partie aérienne (m=237.39g), de la matière végétale est soumise à une extraction par macération dans le mélange chloroforme à 100% pendant 72 heures. La matière végétale est soumise à une extraction par

macération dans le mélange chloroforme/méthanol (90/10 : v/v). Le volume total de chaque ces macérations est filtré puis évaporé à sec sous agitation et chauffage réduit à 35°C dans un évaporateur rotatif de type Rota vapeur. Le Principe de ce dernier il s'agit d'une distillation simple : le liquide bout, les vapeurs sont décondensées dans le réfrigérant et le solvant tombe dans le ballon de récupération. Le résidu sec est repris par quelque goutte de méthanol, ce dernier aide à la récupération des composés restés accolés aux parois du ballon d'évaporation. Enfin, après le séchage dans l'étuve on obtient l'extrait brut.

2.3 Conditions expérimentales

L'étude électrochimique a été réalisée, à l'aide d'un autolab, piloté par un micro-ordinateur, les résultats expérimentaux sont enregistrés à l'aide d'un logiciel de mesure spécifique qui pilote des séquences expérimentales et le traitement des données numériques, appelé NOVA 2,0.

- Le balayage a été effectué avec une vitesse de 1 mV/s
- L'intervalle de potentiel appliqué est compris entre [-700, +700] mV
- Avant chaque essai on à immergé notre échantillon dans la solution étudiée pour 1h.
- Les SIE sont effectués dans la gamme de fréquence de 100 kHz à 100 MHz.

3. Résultats et discussions

3.1 L'effet des chlorures 3g/L et 30g/L

Le suivi du potentiel de dissolution de notre échantillon en fonction du temps d'immersion dans la solution NaCl (3g/L), est présenté dans la figure 1. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. C'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié [1]. Elle est mesurée par rapport à un potentiel de référence, dans ce cas celui de l'électrode d'argent.

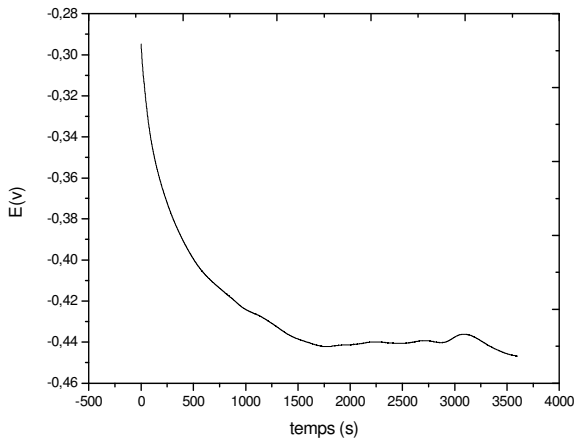


Fig.1 *Evolution du potentiel libre de au carbone en fonction du temps.*

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

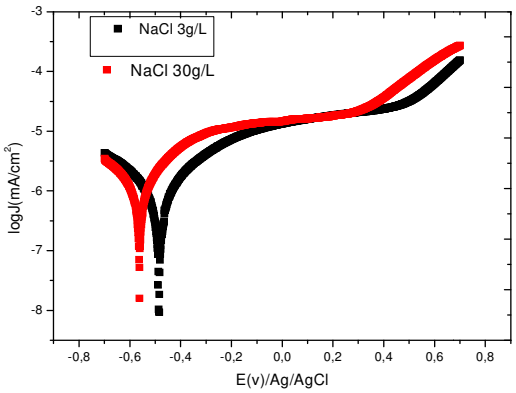


Tableau 1 *Paramètres électrochimiques dans NaCl (3g/L) et (30g/L)*

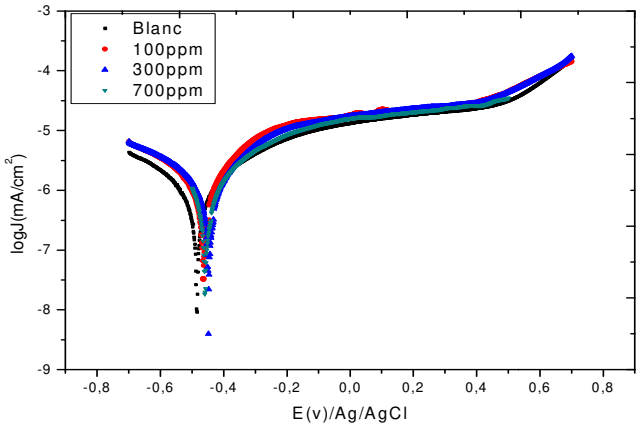
[NaCl]	E_{corr} (V)	J_{corr} (mA/cm^2)	R_p (k.ohm/cm^2)	V_{corr} (mm/ans)
3g/L	-0.4848	0.4134	71.767	0.0048
30g/L	-0.5620	0.4722	48.210	0.0054

Fig.2 *Courbe de polarisations de l'acier au carbone dans NaCl (3g/L) et (30g/L)*

Selon l'allure de l'évolution du potentiel pour l'essai réalisé (fig1), nous notons une diminution du potentiel des la première seconde jusqu'a -0.44 v/ (Ag/AgCl) ou il commence à se stabiliser. Au-delà de cette durée, nous pouvons dire que l'électrode se trouve au potentiel d'abandon. Les courbes de polarisation cathodique et anodique de l'acier au carbone en milieu NaCl (3 g/L) et (30 g/L) sont illustrées dans la figure 2.D'après les résultats obtenus on remarque un effet néfaste de la concentration des chlorures, qui sont connu pour leurs agressivités ce qui est bien observé dans les paramètres électrochimiques, dont on observe un déplacement vers les valeurs moins noble de E_{corr} en augmentant la concentration 10 fois, d'une autre part la densité de courant augment considérablement.

3.2 L'effet de l'Aloe Vera dans un milieu chloruré

Tableau 2. *Paramètres électrochimiques et efficacités inhibitrices dans NaCl (3g/L) concentrations.*



inhibteur	Conc. inhib	E_{corr} (V)	J_{corr} (mA/cm²)	V_{corr} (mm/year)	η (%)	Θ
-	0.00 (blanc)	-0.484	0.4134	0.0048	-	
Aloe Vera	100ppm	-0.463	0.3707	0.0043	10.33	0.10
Aloe Vera	300ppm	-0.458	0.3148	0.0036	23.85	0.23
Aloe Vera	700ppm	-0.447	0.2308	0.0026	44.17	0.44

Fig.3 *Courbe de polarisation de l'acier au carbone dans NaCl (3g/L) en présence de différentes concentrations de l'Aloe Vera (100, 300, 700) ppm*

L'ajout des différentes concentrations d'extrait d'Aloe-Vera a un effet bénéfique, il provoque le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus anodique, par rapport au résultat obtenu en absence d'inhibiteur. Cet anoblissement du potentiel indique un recouvrement de la surface de notre échantillon avec des produits ou avec certains composés de l'inhibiteur vert, qui diminuent le taux de corrosion. On a observé un début de domaine de passivation anodique a partir de 100 ppm d'Aloe-Vera. Les densités de courant sont d'autant plus petites que la concentration en l'Aloe-Vera est plus élevée et les valeurs des potentiels de corrosion sont plus négatives. Les valeurs de la densité du courant de corrosion (J_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), l'efficacité d'inhibition η (%) et le taux de recouvrement (Θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu NaCl sont reportées dans le tableau 2.

L'efficacité inhibitrice est définie comme suite :

$$\eta = \left(\frac{J'corr - Jcorr(inh)}{J'corr}\right)*100$$

η = L'efficacité ;

J'_{corr}= densité de courant sans inhibiteur ;

$J_{corr\ (inh)}$= densité de courant avec inhibiteur.

On peut constater qu'une augmentation de la concentration de l'Aloe Vera en ppm conduit à une diminution de la densité de courant de corrosion, due a la conductivité de milieu, plus le milieu est conducteur et plus la corrosion déclenché. Cette évolution est très prononcée à 700ppm. Dans tous les cas, les densités de courant anodiques sont inférieures à celles obtenus avec NaCl seul qui révèle une meilleure résistance à la corrosion en présence de cet inhibiteur.

D'une autre part, son potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus nobles significativement en ajoutant notre additif; Quand la concentration de l'Aloe Vera augmente, le potentiel de corrosion devient de plus en plus positif allant jusqu' à - 0.447V, ce qui confirme un processus d'inhibition qui a eu lieu. Le taux de recouvrement croît avec la concentration de l'extrait de l'Aloe Vera, cela veut dire que l'aire active de l'électrode de travail se trouve réduit et le film est adsorbé à la surface de l'acier. La figure 4 présente les diagrammes d'impédance électrochimique dans le plan de Nyquist. Ces tracés sont effectués à température ambiante et dans la gamme de fréquence de 100 kHz à 100 MHz. En présence de l'inhibiteur, une amélioration de la résistance à la corrosion se caractérise, sur les diagrammes d'impédance, par une augmentation de la taille de demi-cercle.

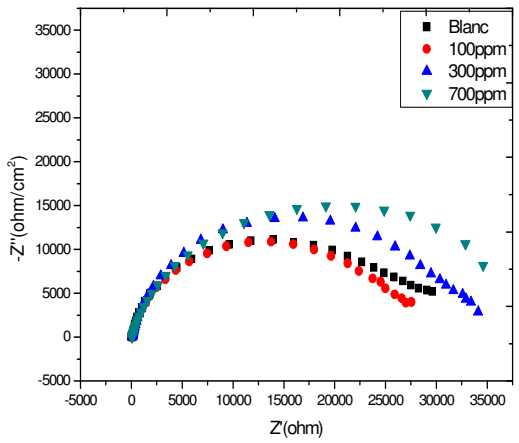


Tableau 3. *Paramètres de corrosion dans NaCl (3g/L) en présence de différentes concentrations de l'Aloe Vera.*

Concentration d'inhibiteur	R_s (ohm.cm^2)	R_{tc} (k.ohm.cm^2)	C PE (µF)	η(%)
0.00 (blanc)	90.645	21.41	3.333	-
100ppm	87.418	26.073	7.007	17.76
300ppm	55.7	32.159	7.328	33.32
700ppm	44.017	38.882	8.368	44.85

Fig 4. *Les tracés de Nyquist pour l'acier au carbone dans NaCl (3g/L) en présence de différentes concentrations d'inhibiteur (100, 300, 700) ppm.*

Les diagrammes d'impédance obtenus sont des demi-cercles, et cela est attribué à la dispersion de la fréquence de l'impédance inter faciale [2,3]. Selon les résultats du tableau 3, on peut observer que les valeurs de la résistance de transfert de charge augmentent considérablement avec l'augmentation de la concentration de l'Aloe Vera, l'augmentation de ce dernier semble diminuer la surface des sites actifs présents à la surface du métal, cette diminution peut être due au blocage de la surface active par l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal et par suite l'accroissement de la résistance de transfert de charge, ce qui donne une efficacité inhibitrice maximale de 64% à 700ppm. D'une autre part les valeurs de la résistance de solution diminue. L'efficacité inhibitrice de la corrosion de l'acier est calculée à partir de la résistance de transfert de charges selon la relation:

$$\left(\frac{Rtc(inh) - R'tc}{Rtc(inh)}\right)*100$$

η = L'efficacité ;

$R_{tc(inh)}$= Resistance de transfert de charge avec inhibiteur ;

R'_{tc}= Resistance de transfert de charge sans inhibiteur.

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

3.3. Etude de l'influence de la concentration de l'Aloe Vera en mileu NaCl à 30g/L

Tabl 4 *Paramètres de corrosion dans NaCl (30g/L) en présence d'une concentration de l'Aloe -Vera 100ppm.*

inhibteur	Conc. Inhib	E_{corr} (V)	J_{corr} (mA/cm²)	V_{corr} (mm/ans)
-	0.00 (blanc)	-0.5620	0.4722	0.0054
Aloe Vera	100ppm	-0.5217	0.3938	0.0045

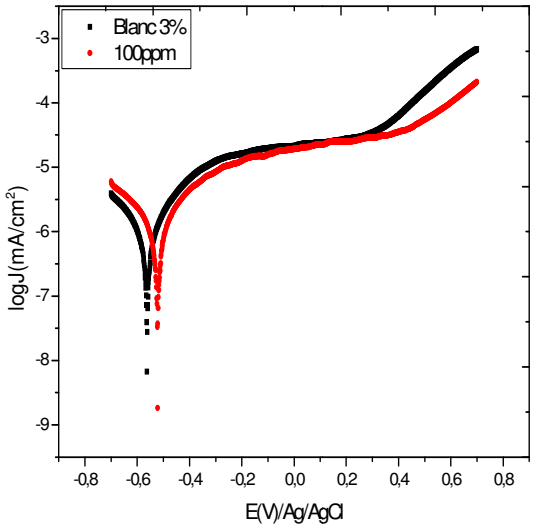


Fig.5 *Courbe de polarisation de l'acier au carbone dans NaCl (30g/L) en présence d'une concentration de l'inhibiteur (100 ppm).*

Une première analyse de ces courbes montre, qu'il y a anoblissement du potentiel de corrosion en présence de notre inhibiteur à100ppm, d'une autre part l'ajout de l'Aloe Vera en solution induit une diminution notable du courant de corrosion. Les valeurs de la densité du courant de corrosion (J_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), l'efficacité d'inhibition η (%) et le taux de recouvrement (Θ) pour différentes concentrations de l'inhibiteur en milieu NaCl sont reportées dans le tableau 4.
Pour un milieu plus concentré en chlorures à 3% on trouve toujours une amélioration du comportement à la corrosion en présence de l'Aloe Vera avec une concentration moyennement faible, généralement on peut constater que les paramètres électrochimiques évolue positivement, dont on observe un déplacement du potentiel de la corrosion vers les valeurs plus positive en présence de notre inhibiteur d'Aloe Vera, d'une autre part la densité de courant diminue légèrement en présence de ce dernier.

Tabl 5 *Paramètre pour corrosion de l'acier au carbone dans NaCl (30g/L) en présence d'une concentration de l'inhibiteur 100ppm*

inhibteur	Concentration d'inhibiteur	R_s (ohm/cm²)	R_{tc}(k.ohm/cm²)	CPE (µF)
-	0.00 (blanc)	62.705	31.674	11.221
Aloe Vera	100ppm	15.811	35.500	11.311

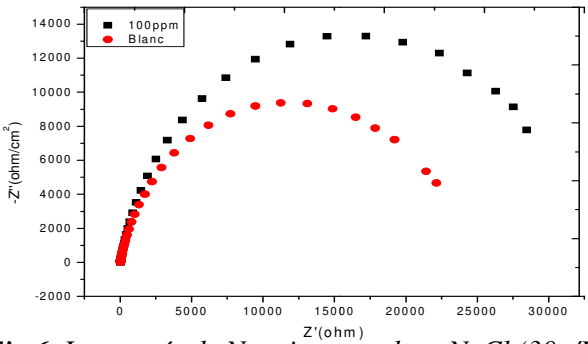


Fig 6. *Les tracés de Nyquist pour dans NaCl (30g/L) en présence d'une concentration d'inhibiteur (100 ppm).*

D'après les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist, les résultats trouvés confirme l'effet inhibiteur de l'Aloe Vera dont on remarque une augmentation de la taille de la boucle capacitive en ajoutant 100ppm de notre inhibiteur.

Les paramètres caractéristiques des diagrammes d'impédance son donnés dans le tableau 5. Dans le plan de Nyquist, le diagramme d'impédance indique une variation légère cependant les paramètres du tableau 5 confirme l'effet positif de l'Aloe Vera notamment la résistance de transfert de charge qui augment significativement.

3.4 Etude de l'adsorption de l'Aloe Vera

On peut tracer pour chaque concentration les courbes du taux de recouvrement en fonction de la concentration; on obtient une série des courbes dont chacune constitue une isotherme d'adsorption.

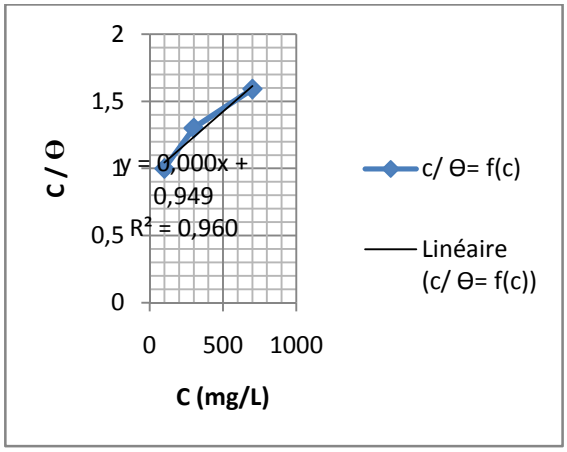


Fig.7 Isotherme de Langmuir

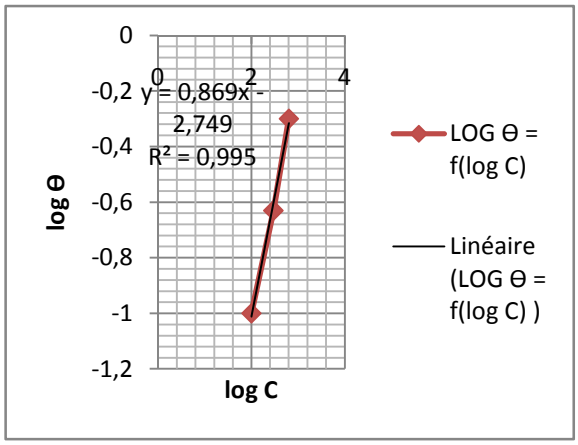


Fig.8 Isotherme de Freundlich

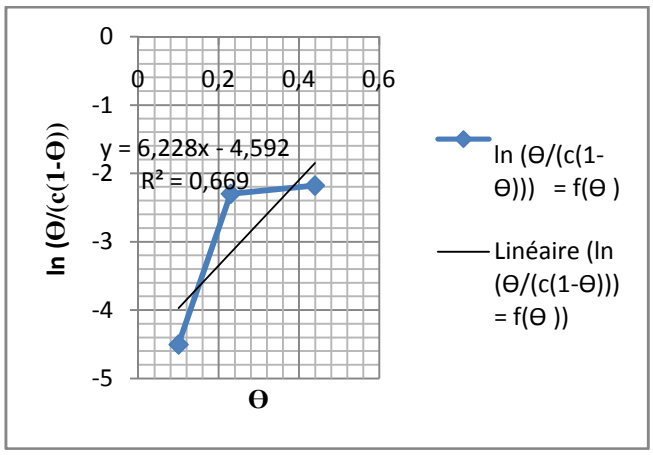


Fig.9 Isotherme de Frumkin

Après le tracé des différentes isothermes: Langmuir, Frumkin et Freundlich qui ont les coefficients de régression 0.96, 0.66, 0.99 respectivement, nous avons optés pour l'isotherme de Freundlich où le coefficient de régression de la courbe est très proche de l'unité par rapport aux autres isothermes. Dans le domaine des concentrations étudiées, cette variation est presque linéaire [7,8], ce qui indique que l'extrait de l'Aloe Vera s'adsorbe sur la surface selon le modèle de Freundlich [9, 10,11].

4. Etude dans un milieu d'acide borique

Dans un deuxième temps on a réalisés des tests de corrosion pour l'acide borique qui est connue pour ses bonnes propriétés tampon est également inhibitrice de la réaction de dégagement d'hydrogène [4,5]. Car H_3BO_3 permet de compenser la perte en proton puisqu'il se décompose selon la rection :

$$\rightarrow \qquad H_3BO_3 \qquad BO_3^- + 3H^+$$

H_3BO_3 régularise également les pH au voisinage de la surface de l'électrode, est inhibé également la formation des espèces hydroxydes. Les courbes illustrées dans la figure 10 correspondants à l'étude de l'effet de la concentration de l'acide borique sur notre échantillon.

$[H_3BO_3]$	E_{corr} (mv)	J_{corr} (mA.cm^{-2})	R (k.ohm/cm^2)	Corr (mm/ans)	pH
0.01M	**-192.76**	**0.2386**	**195.55**	**0.0027**	**5.9**
0.1M	**-208.31**	**0.2757**	**137.1**	**0.0032**	**5.37**
0.5M	**-599.54**	**0.3250**	**100.55**	**0.0037**	**4.23**

Tableau 6. *Paramètres de corrosion dans H_3BO_3.*

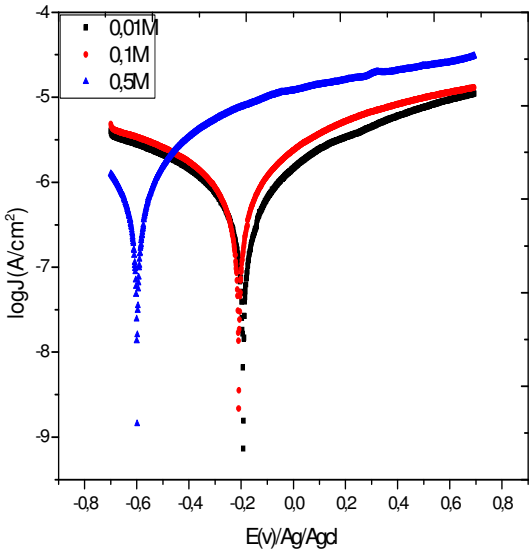
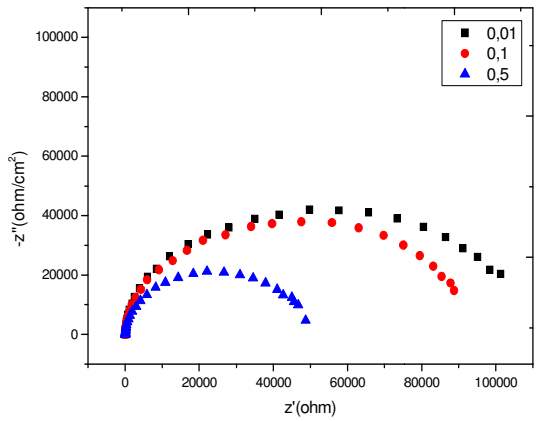


Fig 10. *Courbe de polarisation de l'alliage d'acier au carbone dans la solution H_3BO_3 à plusieurs concentrations (0.01, 0.1, 0.5) M.*

En vue de mettre en évidence l'influence de l'acide borique sur la corrosion de l'acier au carbone, nous avons effectué une étude potentiodynamique pour trois concentrations en H_3BO_3. Notons que cette

série d'essai a été réalisée dans les mêmes conditions opératoires. Les différentes courbes ainsi obtenus sont regroupés sur la figure 10 on peut noter que dans ce milieu la seule réaction cathodique est la réduction du proton. Il est important de constater également que l'allure des courbes est légèrement variable pour les deux concentrations 0.01M et 0.1M, on peut penser qu'à ces concentrations, l'ion borique agit comme étant un tampon. Autrement dit, il stabilise le pH de la solution, en minimisant l'évolution de l'hydrogène. Cependant la différence est observée à 0.5M liée au changement du comportement de l'acier au carbone par rapport a la concentration de H_3BO_3. Les paramètres électrochimiques varient d'une manière similaire, ils montrent également que le potentiel de corrosion ne présente pas une variation significative vis-à-vis les deux concentrations 0.01M (-192.76mv) et 0.1M (-208.31mv). Cependant un déplacement notable du potentiel de la corrosion vers des valeurs moins nobles et une augmentation de la densité de courant de corrosion ont été notés dans le cas de la concentration 0.5M, ce qui peut être dû a l'agressivité des ions boriques pour une concentration moyenne ; on peut noter qu'a cette concentration le pH diminue a 4.23 cette acidité contribue a l'agressivité de ce milieu. Donc pour minimiser l'effet d'un tampon sur un processus électrochimique, il serait préférable d'utiliser cet additif en faible concentration.



Concentration	R_s (Ω)	R_{tc} (kΩ)	CPE (µF)
0.01M	100.69	106	1.17
0.1M	100.72	90.26	1.22
0.5M	100.56	47.57	1.24

Fig 11. *Les tracés de Nyquist pour l'acier au carbone dans H_3BO_3 en présence de différentes concentrations.*

La réponse dans le plan de Nyquist est sous forme de boucle capacitive, l'évolution de la boucle capacitive hautes fréquences est sensiblement invariable en fonction de la concentration de H_3BO_3, contrairement aux basses fréquences ou la variation est notable notamment a la concentration 0.5M. On peut signaler également que la résistance de transfert de charge R_{tc} définie par la valeur de la point réelle basse fréquence diminue en augmentant la concentration de H_3BO_3 a 0.5M. Ce résultat montre une modification notable par H_3BO_3 de la repense électrochimique dynamique attribuée au processus d'adsorption car les protons s'adsorbent sur la surface de l'électrode et en se réduisant, augmentant le

pH du catholyte favorisant ainsi la formation d'autre espèces adsorbées. En effet, la concentration en H_3BO_3 augmente la vitesse d'arrivée des protons à l'électrode par diffusion. Les paramètres de circuit équivalent, tabulé en tableau 7 déduits de modélisation montrent des valeurs faibles pour les CPE associées a la constante de temps haute fréquence. Traduisant un phénomène capacitif lié aux réactions de transfert de charge lié principalement a la réaction de réduction des ions H^+, venant de la décharge de H_3BO_3, d'une autre part la résistance de transfert de charge diminue en augmentant la concentration. Les valeurs de CPE caractéristique de transfert de charge sont faibles pour touts les concentrations.

Conclusion

Ce travail avait pour but d'étudier le comportement électrochimique d'un acier au carbone nu dans deux différents milieux (NaCl et H_3BO_3).

Les résultats obtenus permettent de tirer les constatations suivantes :

- L'acier au carbone a subit une attaque continue dans la solution de H_3BO_3 ; le potentiel se déplace vers des valeurs moins nobles en fonction de l'augmentation de la concentration;
- Dans la solution de NaCl, le potentiel de corrosion est affecté par l'ajout de l'Aloe-Vera ce qui confirme le caractère mixte de l'inhibiteur. avec toutefois une légère tendance anodique.
- Les valeurs de l'énergie libre indiquaient que le mécanisme d'adsorption des inhibiteurs synthétisés à la surface de l'acier au carbone en milieu NaCl correspond à une adsorption physique.

Référence

[1] MEDDAM, M, OLTRA, R, contrôle et suivi de la corrosion : presse polytechnique et universitaires Romandes, 445-482, ISBN 2-88074-543-8, (2004).

[2] S. Martinez, M. Mansfeld- Hukovic, A nonlinear kinetic model introduced for the corrosion inhibitive properties of some organic inhibitors , J. Appl. Electrochem., (2003), 33, 1137–1142.

[3] M. Elayyachy, A. El Idrissi, B. Hammouti, New thio-compounds as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl, Corros. Sci., (2006), 48, 2470– 2479.

[4]: E.Tronel-Peyroz et A. Olivier, Phys.Chem.Hydrodyn (1982)21.

[5]: N.Zech; D.Landolt, Electrochim.acta 45(2000)3461.

[6]: M.Gouider, M.Feki,S. Sayadi, Separadive recovery with lime of phosphate and fluoride from an acidic effluent containing H_3PO_4, HF and/or H_2SIF_6, Journal of Hazardous Materials 170(2-3) (2009)962-968

[7]: X. Li, D. Shuduan, F. H. M. Guannan, Inhibition effect of 6-benzylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in H2SO4 solution. Corros. Sci., 51 (2009) 620-634.

[8]: Xianghong Li, Shuduan Deng, Hui Fu, Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H2SO4 solutions by bamboo leaf extract, Corros. Sci. 62 (2012)163-175.

[9]: C. Kamal, M.G. Sethuraman, Spirulinaplatensis – A novel green inhibitor for acid corrosion of mild steel, Arabian Journal of Chemistry (2012) 5 , 155–161.

[10]: A.Y. El-Etre, M. Abdallah, Z.E. El-Tantawy, Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract, Corr. Sci. 47 (2005) 385–395

[11]: G. Hodaifa, J.M. Ochando-Pulido, S. Ben Driss Alami, S. Rodriguez-Vives, A. Martinez-Ferez, Kinetic and thermodynamic parameters of iron adsorption onto olive stones, Ind.Crop.Prod. 49 (2013) 526– 534.

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760
AJEAU
ANEAU

Magnetic and electronic effect of [Cr] layer in $GdNi_5$ by using The 'Fixed Spin Moment' (FSM) Method Within First Principle Calculations.

Ahmed Thenia
Laboratoire de Physique Quantique, de la Matière et de la Modélisation Mathématique (LPQ3M),
Université Mustapha Stambouli de Mascara Mascara 29000, Algeria.

Abdelkader Khouidmi
Ecole Nationale Supérieure de Technologie ENST (National Higher School of Technology), Bordj El Kiffan
Alger 16000, Algeria.

Abstract

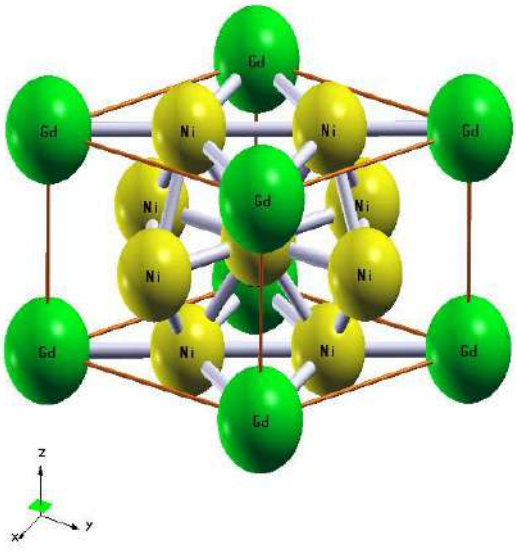
Density Functional Theory calculations (*DFT*) were performed, within the so-called 'Fixed Spin Moment' (*FSM*) method to calculate the total energy as a function of magnetic moment. In order to study the structural and magnetic properties of the intermetallic compound $GdNi_5$ and its modified structure $GdNi_2Cr_3$ which containing lanthanide atom (*Ln = Gd*). By using two methods of calculation which are (Birch–Murnaghan's equation of state and density of states DOS), we demonstrate that $GdNi_5$ and $GdNi_2Cr_3$ appears the ferromagnetic configurations at ground state. By analysis of the density of states calculation (*DOS*) supported by *QTL* program, we reveal the typical metallic behavior and no spectral decomposition appears for Gd (4*f*) in the original compound $GdNi_5$ and its modified structure $GdNi_2Cr_3$. The calculated Curie temperature value for $GdNi_5$ by using the mean-field approximation (*MFA*) within the 'Fixed Spin Moment' (*FSM*) method is observed at $T_C = 35(K)$, which is in good agreement with the experimental value $T_C = 32(K)$.

Keywords: DFT. 'Fixed Spin Moment' (FSM). Intermetallic compound. Ferromagnetic. DOS with Spectral decomposition (QTL). Mean-Field Approximation (MFA).

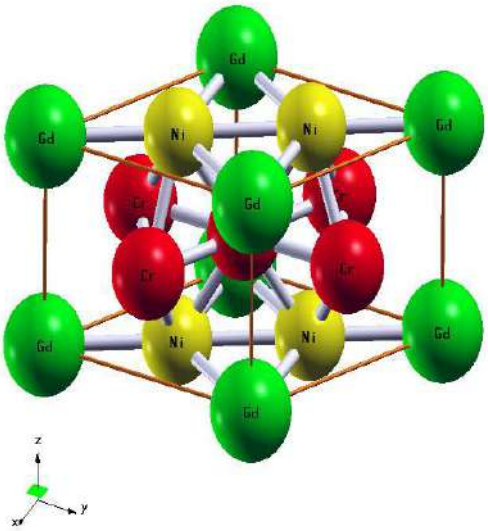
INTRODUCTION:

$GdNi_5$ it's one of RNi_5 (R is a rare- earth element) compounds intermetallic, it's known for using in reducing natural pollution as compounds storage hydrogen energy [1-2]. Also good candidates to be used in magnetic refrigerators working at low temperatures and based on the rotating magneto caloric effect. These compounds exhibit many varieties of interesting properties. Such as crystal field effects (CFT), which is the bonding model that explains many important properties of transition-metal complexes, including their colors, magnetism, structures, stability, and reactivity [3]. Magneto caloric effect (MCE), which is characterized by an adiabatic change in temperature T (or an isothermal change in entropy, ΔS) arising from the application of external magnetic field (H) [4-5-6]. Spin fluctuation, and magnetic anisotropy [7-8]. The intermetallic compound $GdNi_5$ has a hexagonal structure of $CaCu_5$-type with space group $(P6/mmm,\ N°:191)$, where the Gd atoms occupy (1a)-type site: $(0,0,0)$, and the first nickel Ni(1) are distributed on (2c): $(1/3,\ 2/3,\ 0)$ and (3g): $(1/2,\ 0,\ 1/2)$ positions for second nickel Ni(2) [9]. Therefore, the experimental lattice constants of $GdNi_5$ system are a = b = 4.906 (Å) and c = 3.968 (Å) [10]. In this work, we focus on the effect of [Cr] layer in the original structure of $GdNi_5$, especially when it is an interlayer or an intermediate layer for two layers [Gd+Ni]. In this case, the (TM=Cr) are located in (3g): $(1/2,\ 0,\ 1/2)$ positions, where the crystallographic structure corresponds are $GdNi_2Cr_3$. This

compound namely as modulated of $CaCu_5$ structure. Experimentally, this compound can be prepared with a special technique which called (arc-melting from high purity elements under (Ar) argon atmosphere) [11]. The [Cr] layer be in perfect rotation with [Gd+Ni] layer in the direction $[001]$ through the layered arrangement position $[Gd+Ni]^{(0)}$ $[Cr]^{(c/2)}$ $[Gd+Ni]^{(c)}$ see Fig. (1). The Curie temperatures T_C of the RNi_5 compounds family are very low, the maximum value $T_C = 35(\mathrm{K})$ has been reported for the substance $GdNi_5$ [12]. In this research work, we will adopt the application of the 'Fixed Spin Moment' (FSM) theory in order to estimate the Curie temperature T_C for $GdNi_5$ by using two methods of calculation (Birch–Murnaghan's equation of state and density of states DOS), and therefore know the extent of the change that occurs to it in the compound $GdNi_2Cr_3$. So we need to the antiferromagnetic structure $(+-+-)$ in the direction $[001]$. The two AFM structures has a orthorhombic (base-centered) structure with space group $(Cmmm, N°:65)$ see Fig. (2). The structural and magnetic properties of original compound $GdNi_5$ and its modified structure $GdNi_2Cr_3$ have been study. All calculations are performed by new methode so-called 'Fixed Spin Moment' (FSM) [13], within the density functional theory (DFT) calculations which carried out with the all-electron full-potential linear augmented plane wave (FP-LAPW) method as implemented in the WIEN2K package [14].

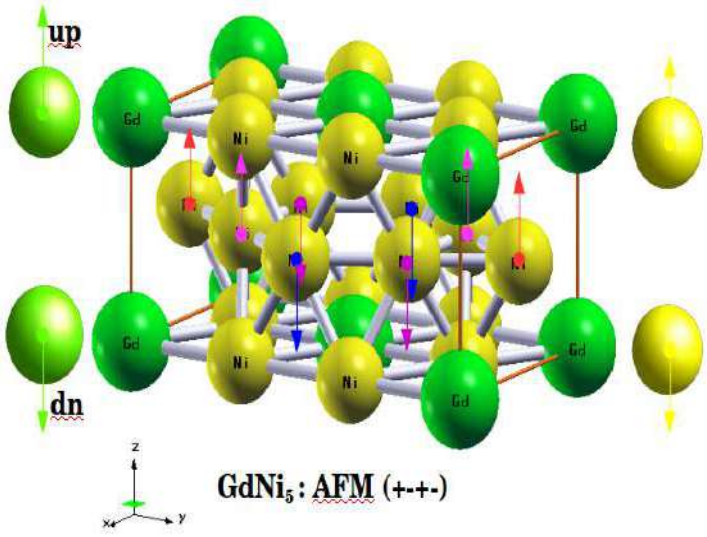


(a)

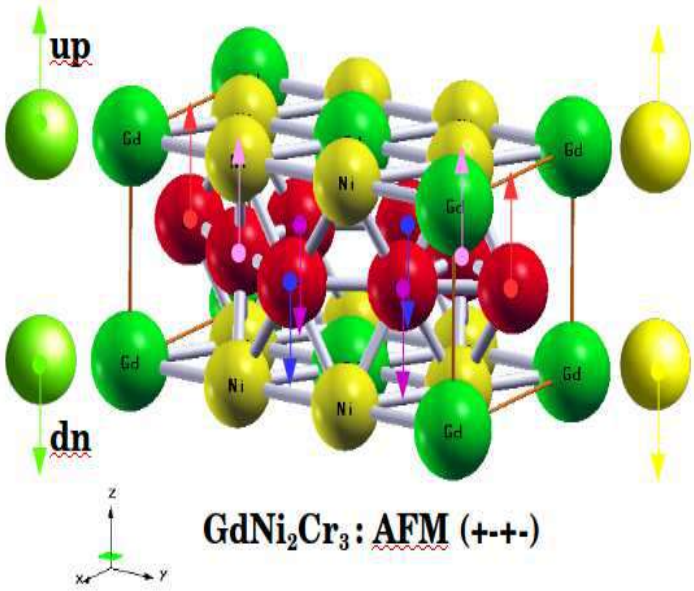


(b)

Fig .1 (a) show the crystal structure of $GdNi_5$ at the experimental lattice constant as ground state within $(P6/mmm,\ N°:191)$ symmetry, **(b)** the modified structure $GdNi_2Cr_3$ in the (FM) ferromagnetic configuration.



(a)



(b)

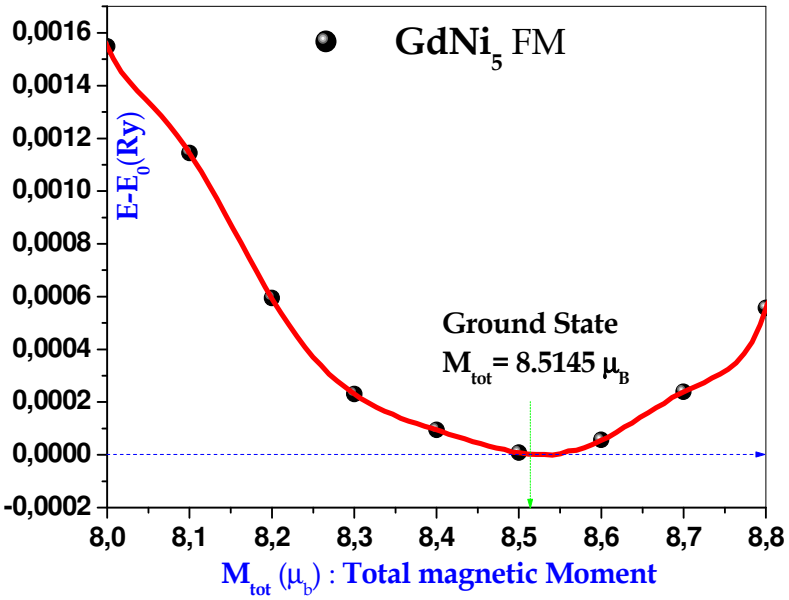
Fig .2 (a) show the crystal structure of $GdNi_5$ and **(b)** the modified structure $GdNi_2Cr_3$, for the AFM $(+-+-)$ antiferromagnetic configuration in the direction $[001]$ within the $(Cmmm, N°:65)$ symmetry.

■ COMPUTATIONAL METHOD

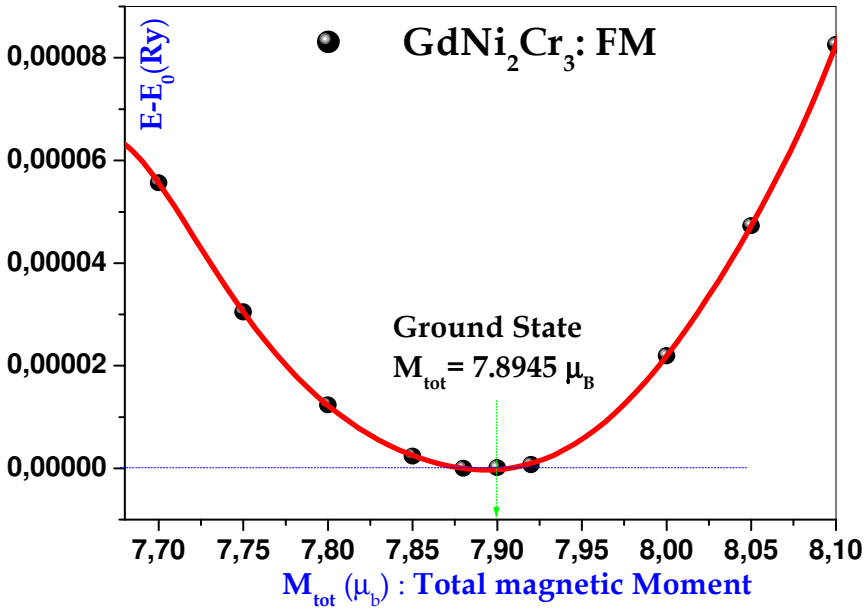
Density Functional Theory (DFT) calculations, were performed using the all-electron full-potential linear augmented plane wave method (FP-LAPW) as implemented in the WIEN2K code. For the Exchange Correlation Potential, it is known that the pure generalized gradient approximation Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA), could give incorrect results for (4*f*) atoms systems (lanthanide elements) because the electron correlations were assumed to be insufficiently described. Conventional spin-polarized calculations based on (DFT) allows the moment to float and the ground state is obtained by minimizing the energy functional (E), under the constraint of a fixed number of (*N)* electrons. The relativistic effect is taken into account in the scalar style because of the heavy atom of (Gd). To reach convergence or to study spin fluctuations it is advantageous to calculate the total energy as a function of the magnetic moment using the so-called 'Fixed Spin Moment' (FSM) method.

Density Functional Theory (DFT) calculations, were performed using the all-electron full-potential linear augmented plane wave (FP-LAPW)[15] method as implemented in the WIEN2K code [16]. For the Exchange Correlation Potential, it is known that the pure generalized gradient approximation Perdew-Burke- Ernzerhof (PBE-GGA) [17–18], could give incorrect results for (4*f*) atoms systems (lanthanide elements) because the electron correlations were assumed to be insufficiently described. Conventional spin-polarized calculations based on (DFT) allows the moment to float and the ground state is obtained by minimizing the energy functional (E), under the constraint of a fixed number of (*N)* electrons. The relativistic effect is taken in to account in the scalar style because of the heavy atom of (Gd). In order to reach convergence or to study spin fluctuations it is advantageous to calculate the total energy as a function of magnetic moment using the so-called 'Fixed Spin Moment' (FSM) method [19]. This principle is useful for strongly correlated magnetic systems with several metastable magnetic solutions, where conventional spin-polarized calculation without so-interaction would not converge. We also reserve the same values of the muffin-tin spheres radii (r_{Gd}, r_{Ni}, r_{Cr}) are (2.50ua, 2.00ua, 2.00ua) for each magnetic configuration. The density plane-wave cut-off $R.K_{\max}$ parameter is locate at 8 for *FM* and *AFM*. To ensure the convergence in FM structure, we use 28 k-points in the irreducible wedge of the first Brillouin zone

(*IBZ*) and 64 k-points for AFM structure. For all magnetics calculations, we reduplicated Monkhorst-Pack k-point grid in the first irreducible Brillouin zone at 240 k-points. The electronic valence configurations for each atomic species are $Gd\left(4f^{7}5d^{1}6s^{2}\right)$, $Ni\left(3d^{8}4s^{2}\right)$ and $Cr\left(3d^{5}4s^{1}\right)$. The calculation by QTL program, allowed us to appearse the spectral decomposition of lanthanide atom $Gd\left(4f\right)$ for DOS calculation. The self-consistent calculations are considered to be converged only when the integration of absolute charge and spin density difference per formula unit between the successive loops is less than 0.0001|e|, where (e) is the electron charge. Also, the stability is better than 0.01(mRy) for the total energy per cell. For heavy magnetic compounds, which are strong correlate it is advisable to take large value for the (Iteration Number in the loops) at the level of $\left(It.N\right)_{Lop}=80$. During optimization of this powerful correlated magnetic component, the relative change in volume $\delta=\left(\Delta V/V_{Exp}\right)$ for one unit cell is located in the range of $\left\{-5\%\le\delta\le 4\%\right\}$ only, at the vicinity of stability spot to ensure the best response of the machine. In this method, we use the magnetic moment (*M*) as an external parameter or input parameter to calculate the total energy (E_{TOT}) as a function of (*M*). We know that the ground state or another allowed excited state correspond to the condition $\left(\partial E/\partial M\right)_{(V=V_0)}=0$. According to the Hund's theory, for all ferromagnetic materials $GdNi_5$ and $GdNi_2Cr_3$ the outermost sub shell correspond to the electronic valence configurations $Gd\left(4f^{7}5d^{1}6s^{2}\right)$ are filled by eight (8) unpaired electron. Accordingly, the spontaneous local spin magnetic moment at ground state is given by $M_{tot}\cong\overline{Z}.n_S.\mu_B$, where $n_S\cong 8$ and $\overline{Z}=1$ for hexagonal structure with space group $P6/mmm$. But for $GdNi_5$ and $GdNi_2Cr_3$ compound we explored the behavior of the system in terms of total energy E_{tot} to find the ground state input value when the magnetic moment change from (7 to 9) see Fig 3. The calculations it appears that the values of $M_{tot}^{GN}=8.5145\left(\mu_B\right)$ and $M_{tot}^{GNC}=7.8945\left(\mu_B\right)$ agrees very well with the experimental ground state for ferromagnetic configurations.



(a)



(b)

Fig .3 The total energies $\mathrm{E}-\mathrm{E}_0(Ry)$ as a function of the total magnetic moment $\mathrm{M}_{\mathrm{Tot}}(\mu_B)$, obtained by using the 'Fixed Spin Moment' (FSM) method for the intermetallic compounds $GdNi_5$ and $GdNi_2Cr_3$ in ferromagnetic configuration. The curve is the result fitted by a polynominal at six (6) order.

■ RESULTS AND DISCUSSION

Structural Properties

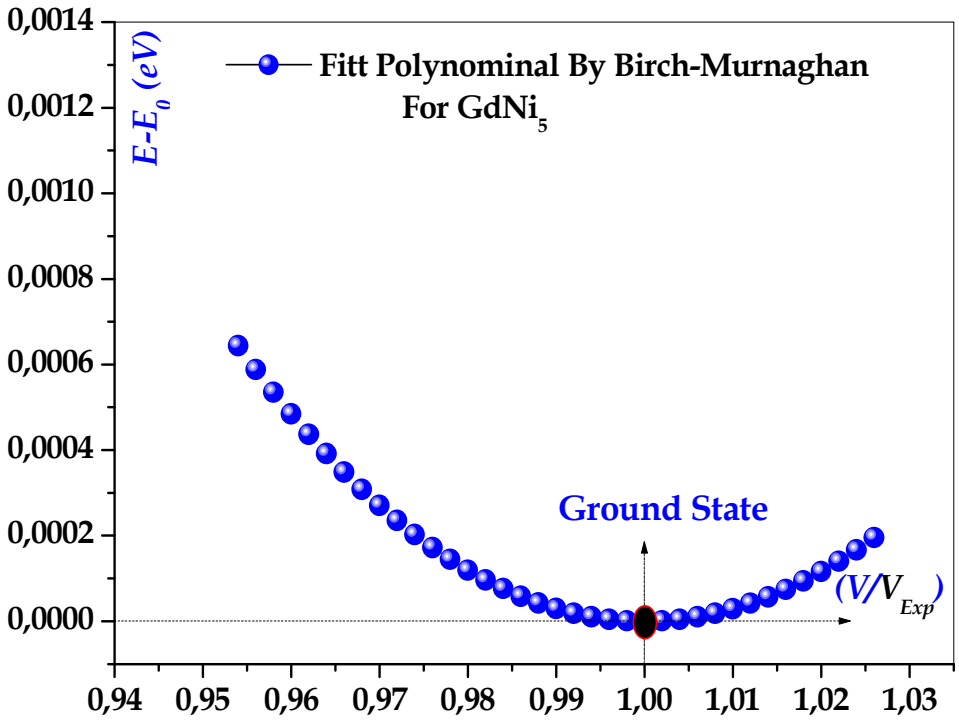
In order to study the structural properties for original compound $GdNi_5$ and its modified structure $GdNi_2Cr_3$, we performed the 'Fixed Spin Moment' (FSM) method. The bulk modulus B at ground state are determined by fitting the total energy, where the Birch–Murnaghan's equation of state [20-21] was used. The optimization structural are displaye in **Fig (4)**. According to this model, the dependence of the energy on the change in the crystal volume V under hydrostatic pressure P is given by

$$E = E_0 + \frac{9}{16}\frac{BV_0}{147036}\left[\left(6-4v^2\right)\eta^2 + B'\eta^3\right] \qquad (1)$$

Where $B' = dB/dp$ is the presseur derivatve of the bulk modulus, and $\eta = v^2 - 1$ with the ratio $\eta = (V/V_0)^{1/3}$ of the actual volume under pressure to the relaxed volume V_0 at the lowest total energy E_0. All results about structural properties are given in the Table 1.

The total energy difference for an isolated pair of atoms $(Gd\text{-}Gd)$ between ferromagnetic and antiferromagnetic configurations obtained by using the Birch–Murnaghan's equation of state within the (FSM) method are $\Delta E^{FM-AFM} = -0.246(eV/p.a)$ and $\Delta E^{FM-AFM} = -0.0285(eV/p.a)$ for all compounds $GdNi_5$ and $GdNi_2Cr_3$ respectively. Since the energy difference is negative, so the magnetic ground state is ferromagnetic for all compounds. The optimization of lattice constant at ground state apply

to the experiment results $\left(V_0^{GN}/V_{EXP}\right)=1$ correspond to $a=4.90215\,(A^0)$ with the ratio $c/a=0.8088$, which is in good agreement with the experimental value $a=4.906(A^0)$ by about 0.08%. But for modified structure $GdNi_2Cr_3$, the ground state are located at $\left(V_0^{GNC}/V_{EXP}\right)=1.05$ correspond to $a=4.9526(A^0)$ with the ratio $c/a=0.8248$. This result means that the [Cr] layer increase the volume of the structure at ground state by about 5% mostly in the direction $[001]$ where $\left(c_0^{GNC}/c_0^{GN}\right)=1.03$ and $\left(a_0^{GNC}/a_0^{GN}\right)=1.01$, logically the reason is the difference in the metallic radius r^{MT} where $\left(r_{Cr}^{MT}/r_{Ni}^{MT}\right)=1.032$ [22]. The derived bulk modulus $B_0=\left(V\partial^2E/\partial V^2\right)_{(V0)}$ who represents the ability of solid compound to withstand changes in volume under compression from all sides. The calculation estimates it by about $156\,(GPa)$ and $162\,(GPa)$ for the original compound $GdNi_5$ and its modified structure $GdNi_2Cr_3$. This result shows that the compound $GdNi_5$ in the ground state has great compressibility (easy to compress) with low bulk modulus than its modified structure $GdNi_2Cr_3$. Also, the modified structure $GdNi_2Cr_3$ at ground state appear less density structure by about $4.965\,(g/cm^3)$ than the original compound $GdNi_5$ by about $5.462(g/cm^3)$.



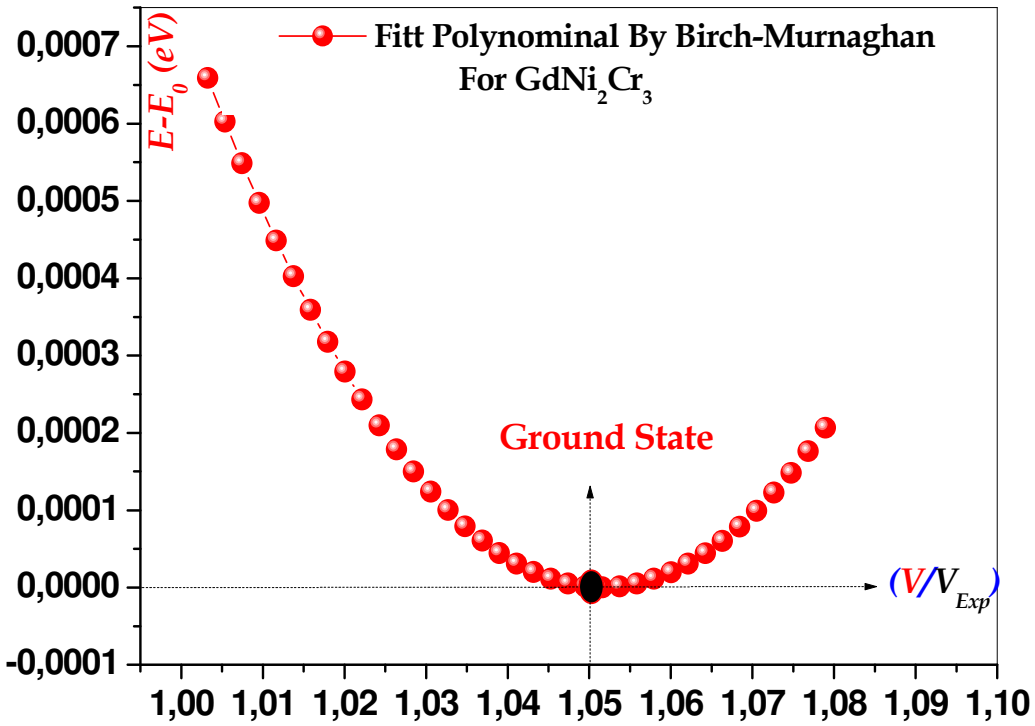


Fig .4 The total energy $E-E_0\,(Ry)$ of the system as a function of the ratio volume (V/V_{EXP}) for one unit cell, obtained by using (FSM) method in the ferromagnetic phase for the intermetallic compounds $GdNi_5$ and $GdNi_2Cr_3$. The curve is the result fitted to the (Birch–Murnaghan's equation) of state.

Table .1 the equilibrium energy $E_0\,(Ry/f.u)$, the total energy difference for an isolated pair of atoms $\Delta E^{FM-AFM}\,(eV/p.a)$ by Birch–Murnaghan's equation , lattice constant $a_0\,(A^0)$, $c_0\,(A^0)$, the bulk modulus $B_0\,(GPa)$, the pressure derivative of bulk modulus B', density $\rho(g/cm^3)$.

Compounds	$GdNi_5$		$GdNi_2Cr_3$	
Lattice parameter	This Work	Exp	This Work	Exp
Equilibrium energy $E_0\,(Ry/f.u)$	-37769.57645		-34949.71807	
$\Delta E^{FM-AFM}\,(eV/p.a)$ Birch-Murnaghan	- 0.246		- 0.0285	
$a_0\,(A^0)$	4.90215	4.906 [a]	4.9526	-------
$c_0\,(A^0)$	3.965	3.968 [a]	4.085	-------
c/a	0.8088	0.8088	0.8248	-------
Bulk modulus $B_0\,(GPa)$	156	---	162	
B'	3		4.3	
Density $\rho(g/cm^3)$	5.462		4.965	

[a] **Ref . [23]**

Magnetic Properties

In order to determine the magnetic properties for the original compound $GdNi_5$ and its modified structure $GdNi_2Cr_3$. Such as the magnetic configuration ground state, the total magnetic moment M_{TOT} and the Curie temperature T_C within the mean-field approximation (MFA). So, the total and partial density of states ($TDOS$ and $PDOS$) projected onto (Gd, Ni, Cr) atoms and $Gd(4f)$ orbital, was calculated by using the 'Fixed Spin Moment' (FSM) method. In all the DOS summarized in Fig. 5, the energy is counted from the Fermi energy. The original compound $GdNi_5$ and its modified structure $GdNi_2Cr_3$ shows a typical metallic behavior in spin majority component. The QTL program was used, but no spectral decomposition appears for $Gd(4f)$. For ferromagnetic PDOS of $GdNi_5$ and $GdNi_2Cr_3$ with an positive magnetic moment, the $Gd(4f)$ states are occupied and the most occupation are located at the narrow peak in the up-spin band below the Fermi level, which range from − 1 (eV) to - 0.93 (eV) and – 0.953 (eV) to - 0.87 (eV) respectively. While for AFM structures the occupied $Gd(4f)$ states back down towards the Fermi level, where $\Delta E_{GNi}^{FM-AFM} = -0.254(eV)$ and $\Delta E_{GNiC}^{FM-AFM} = -0.03(eV)$. This result, indicates that the ground state for the original compound $GdNi_5$ and its modified structure $GdNi_2Cr_3$ correspond to FM configuration, which agree with the results in Ref [24-25]. Through the weiss phenomenological model of ferromagnetism, we know that the internal local molecular magnetic field B_{LMF} is responsible for ferromagnetic state, where all the atomic moments are aligned in the field diraction of ferromagnetics materials. The local magnetic moments observed on (1a) site are $m(Gd)_{(1a)} = 6.88436(\mu_B)$ and $m(Gd)_{(1a)} = 7.0042(\mu_B)$ for the original compound $GdNi_5$ and its modified structure $GdNi_2Cr_3$. These numbers correspond to seven (7) unpaired electron located in occupied $Gd(4f)$ orbital, with little disagreement by about $\{-1.65(\%), +0.06(\%)\}$ due to the hybridization between $Gd(4f)$ and $Ni(3d)$ orbitals in $\{GdNi_5, GdNi_2Cr_3\}$ respectively. So, the electronic configuration observed is $Gd(4f^7 5d^1 6s^2)$. Also, we can see that the sum of the two local magnetic moments values which obtained by using the 'Fixed Spin Moment' (FSM) method are $m(Ni)_{(2C)} + m(Ni)_{(3g)} + m(Intr) = 0.6087(\mu_B)$ and $m(Ni)_{(2C)} + m(Cr)_{(3g)} + m(Intr) \cong (4/5)0.6087(\mu_B)$, where the experimental value for pure (*fcc*: Ni) compound is $m(Ni) = 0.606(\mu_B)$ [26]. This value was distributed over the two sites (2c) and (3g) with integrated ratios. As a result, conservation of local magnetic moment for pure (*fcc*: Ni) compound in $GdNi_5$, but not in $GdNi_2Cr_3$ which are

$$\begin{cases} [m(Ni)_{2C}]^{GN} \cong \frac{9}{20}[m(Ni)]^{fcc\ Ni} \\ [m(Ni)_{3g}]^{GN} \cong \frac{11}{20}[m(Ni)]^{fcc\ Ni} \end{cases} \quad (2) \qquad \begin{cases} [m(Ni)_{2C}]^{GNC} \cong \frac{9}{25}[m(Ni)]^{fcc\ Ni} \\ [m(Cr)_{3g}]^{GNC} \cong \frac{11}{25}[m(Ni)]^{fcc\ Ni} \end{cases} \quad (3)$$

The exchange interaction is responsible for the magnetic moment formation and the pattern of magnetic ordering in the original compound $GdNi_5$ and its modified structure $GdNi_2Cr_3$. But the nearest inter-sites exchange interaction is the most important to the magnetic ordering [27]. We want to determine the exchange constants between magnetic atoms first neighbors (J_{Gd-Gd}) and the total energy for ferromagnetic E_{FM} and antiferromagnetic E_{AFM} arrangements of spins. The spin dependent term in the

Heisenberg Hamiltonian model which describes the exchange couplings between the localized spins $\hat{S}_1$ and $\hat{S}_2$ for an isolated pair of magnetic atoms $(Gd\text{-}Gd)$ first neighbors, is given by [28] :

$$\begin{cases} \hat{H}^{SPIN} = -2J\left(\hat{S}_1 \cdot \hat{S}_2\right) \\ E_{(FM)} = -J\left[S_T\left(S_T+1\right)-2S\left(S+1\right)\right] \\ E_{(AFM)} = J\left[2S\left(S+1\right)\right] \end{cases} \qquad (4)$$

For an chain of magnetic atoms $(Gd-Gd-Gd)$, each one of them has two first neighbors. That means double exchange coupling $J = 2J_{Gd-Gd}$ and S_T is the total spin of two spins aligned parallel S, where $S_T = 2\mathrm{S} = n_b^{Gd}$ and $n_b^{Gd} = m(Gd)/\mu_B$ which correspond to the local magnetic moment. So, the total energy difference between FM and AFM spin configurations $\Delta E^{(FM-AFM)}$ for an isolated pair of magnetic atoms $(Gd\text{-}Gd)$ are then:

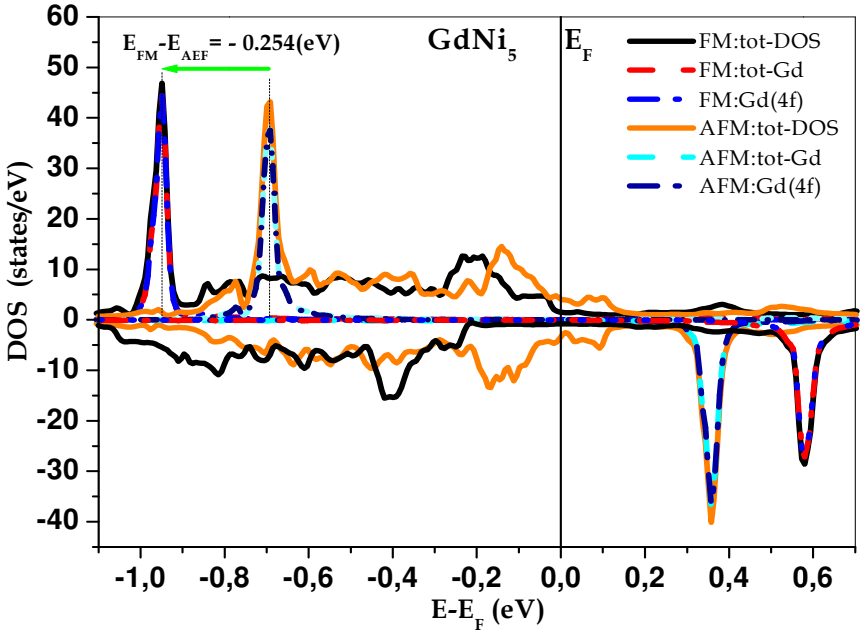
$$\Delta E^{(FM-AFM)} = -\left(2J_{Gd-Gd}\right)\left\{n_b^{Gd}\left(n_b^{Gd}+1\right)\right\} \qquad (5)$$

According to the mean-field approximation (MFA), the magnetic transition temperatures (Curie temperature) T_C, the total exchange interaction J for first neighbors only and the Boltzmann constant $k_B = 1.38064852\times10^{-23}\ (J/K)$ are attached by the following relation [29]:

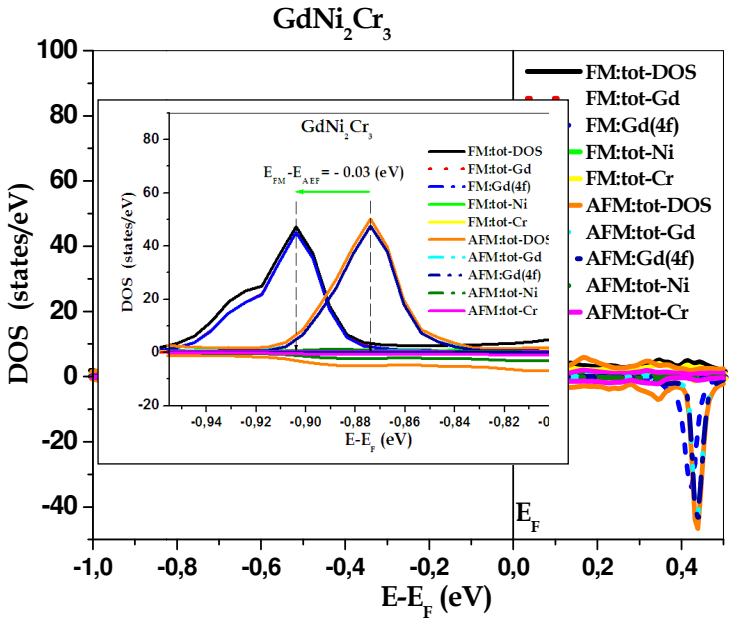
$$k_B.T_C = \frac{2}{3}J \qquad (6)$$

The calculated Curie temperature value for $GdNi_5$, by using the mean-field approximation (MFA) within the 'Fixed Spin Moment' (FSM) method is observed at $T_C = 35(K)$, which is in good agreement with the experimental value $T_C = 32(K)$.

The presence of the $[Cr]$ layer in (3g) site for $GdNi_2Cr_3$, leads to a sharp decrease in the new Curie temperature value, which is observed at $T_C = 3(K)$. Through this result, we observe the quantitative correlation between them in the relationship $T_C^{GNC} \cong (1/9)\cdot T_C^{GN}$. Thus, the presence of $[Cr]$ layer (as intermediate layer) in $GdNi_5$ obscure the magnetic flux. This is an important feature, which can be exploited in materials development technology.



(a)



(b)

Figs .5 Spin-resolved density of states and Partial density of state (TDOS and PDOS, in states/eV per formula unit) projected in the atomic spheres of Gd, Ni, Cr and Gd (4*f*). Calculated by 'Fixed Spin Moment' (FSM) method for the ferromagnetic ground state at $M_{tot}^{GN}=8.5145(\mu_B)$, $M_{tot}^{GNC}=7.8945(\mu_B)$ and antiferromagnetic at $M_{\text{tot}}=0\,(\mu_B)$ for (a): $GdNi_5$ and (b): $GdNi_2Cr_3$ respectively.

Table .2 The total magnetic $TMM:M_{TOT}(\mu_B)$, partial local moments $PLMM:m(\mu_B)$, the total energy difference for an isolated pair of atoms $\Delta E^{FM-AFM}\ (eV/p.a)$ by DOS, first neighbor exchange interaction $J_{(Gd-Gd)}(meV)$, Curie Temperature $T_C(K)$.

Compounds		$GdNi_5$		$GdNi_3Cr_2$	
Lattice parameter		This Work	Exp	This Work	Exp
$TMM:M_{TOT}(\mu_B)$		8.5145	----k [b]	7.8945	
Interstitial $m:(Intr)$		-0.0488		0.2275	
$PLMM:m(\mu_B)$	$m:Gd\ (1a)$	6.88436		7.00419	
	$m:Ni(2c)$	0.36372		0.10142	
	$m:Ni(3g)$	0.29377			
	$m:Cr(3g)$			0.15335	
$\Delta E^{FM-AFM}\ (eV/p.a)$ DOS		- 0.254		- 0.03	
$J_{(Gd-Gd)}(meV)$		2.3 ± 0.04		0.26 ± 0.007	
Curie Temperature $T_C(K)$		35	32 [c]	4	

[b] **Ref . [30]** / [c] **Ref . [31] - [32] – [33]**

■CONCLUSIONS

In this research work, we adopted the application of the 'Fixed Spin Moment' FSM theory as an advanced method in the field of DFT calculation. The using of this method to study the properties of magnetic materials will be precise and easy. Also, overcome the GGA+U when we want to study the materials containing more than one magnetic atom. We covered in this study two compounds, which are the intermetallic compound $GdNi_5$ as the original compound and a modified structure $GdNi_2Cr_3$.
to show the effect of the [Cr] layer as an (intermediate layer) between two layers [Gd+Ni]. From the obtained results by two methods which are (Birch–Murnaghan's equation of state and density of states DOS), we found that the ground state for all structure $GdNi_5$ and $GdNi_2Cr_3$ correspond to ferromagnetic configuration FM, with total magnetic moment mostly originates from (Gd) atom. The optimization of magnetic moment by using (FSM) for $GdNi_5$ ground state is located at $M_{tot}^{GN}=8.5145(\mu_B)$, which decrease to $M_{tot}^{GNC}=7.8945(\mu_B)$ by [Cr] layer. The [Cr] layer effect increase the volume of the structure at ground state by about 5% mostly in the direction $[001]$, but no effect by [Cr] layer on the metallic behavior in spin majority component. The Curie temperature T_C was estimated by using the mean-field approximation (*MFA*) within the 'Fixed Spin Moment' (*FSM*) method. For the original compound $GdNi_5$, the calculated value is about $T_C=35(K)$ which is in good agreement with the observed experimental value $T_C=32(K)$.

References

[1] E. Burzo, A.Chelkovski, H. R. Kirchmayr, LandoltBörnstein Handbuch, Vol. III/19d2, Springer Verlag,(1990).
[2] A. N. Pirogov, J. G. Park, A. A. Podlesnyak and I. P. Swainson, Phys. Rev. B 79 .174412 (2009).
[3] H. Uchida, K. Terao, and Y. C. Huang, Z. Phys. Chem., Neue Folge 164,1275 (1989).
[4] PECHARSKY V.K., GSCHNEIDER K.A. Jr., J. Magn. Magn. Mater., 200 (1999), 44.
[5] A. M. Tishin, in Handbook of Magnetic Materials, edited by K. H. J. Buschow (North Holland, Amsterdam, 1999), Vol. 12, pp. 395524.
[6] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, Jr., J. Magn. Magn. Mater.200, 44 (1999).
[7] P. Novak and J. Kuriplach et al., Phys. Rev. B 50 2085 (1994).
[8] M. Coldea et al., J. Magn. Magn. Mater., 157-158 627 (1996).
[9] G. Chen, X.Q. Wang, K. Fu, X. Rong, H. Hashimoto, B.S. Zhang, F.J. Xu, N. Tang, A. Yoshikawa, W.K. Ge, and B.Shen, Multi-bands photoconductive response in AlGaN/ GaN multiple quantum wells, Appl Phys. 172108 (pp. 1–4) Lett. 104 (2014).
[10] J. Goraus and P. Ma±lankiewicz .Institute of Physics, University of Silesia, PL-40-007. Vol. 12 (2012).
[11] T. Subramanian, B. Prabhakara Reddy, K. Nagarajan, IGCAR Report, IGC-131 (1992).
[12] E.Burzo S; G.Chiuzbaˇ ian and M.Neumann ;journal of applied physics.DOI: 10.1063/1.1521257(2002).
[13] K.Schwarz and P.Mohn, J. Phys. F: Met. Phys., 14, L129 (1984).
[14] Chen Y H, Zhang B W, Zhang C R, Zhang M L, Kang L and Luo Y. C 2014 Chin. Phys. Lett. 31 063101.
[15] Chen Y H, Zhang B. W, Zhang C R, Zhang M L, Kang L andLuo Y. C 2014 Chin. Phys. Lett. 31 063101.
[16] Blaha, P. Schwarz, K., Sorantin, P. Trickey, S.K.: Comput. Phys.Commun. 59, 339 (1990).
[17] Novak, P, Kunes, J, Chaput, L, Pickett,W.E. Phys. Status Solidi B 243, 563 (2006).
[18] Petukhov, A.G.: Phys. Rev. B 67, 153106 (2003).
[19] V.L.Moruzzi, P.M.Marcus, K.Schwarz and P.Mohn, Phys. Rev. B, 34, 1784 (1986).
[20] Murnaghan F D 1944 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 244.
[21] Anderson O LEquations of State of Solids for Geophysics and Ceramic Science (1995)
[22] N. Shannon, B. Schmidt, K. Penc The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems volume 38, pages599–616 (2004)
[23] K.H.J. Buschow, Rep. Prog. Phys. 40, 1179 (1977).
[24] E. Burzo, A. Chełkowski, H. R. Kirchmayr, and Landolt-Bornstein, III/19d2, Springer-Verlag, Berlin, 1990.
[25] M. Coldea, S. G. Chiuzbaian et al., Acta Phys. Pol. A, 98 629 (2000).
[26] Jiří Chaloupka, George Jackeli, and Giniyat KhaliullinPhys. Rev. Lett. 105, 027204 –2010
[27] J. Kübler, Theory of Itinerant Electron Magnetism (Oxford University Press, New York, 2000).
[28] P.J. Wood An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics Volume 1, Pages 257-283(1958)
[29] P. Entel, V.D. Buchelnikov, V. Khovailo, A.T. Zayak, W.A. Adeagbo, M.E. Gruner, H.C. Herper, E.F. Wassermann,J. Phys. D Appl. Phys. 39, 865 (2006).[30] E Burzo, L Chioncel , J. Phys.: Condens. Matter 4861–4877 18 (2006)
[31] N. Marzouk, R. S. Graig, and W. E. Wallace, J. Phys. Chem. Solids 34, 15 (1973).
[32] D. Gignoux, D. Givord, A. del Moral, Solid State Commun. 19, 891 (1976).
[33] Abrahams S.C., Bernstein J.L., Sherwood R.C., Wernick J.H. and Williams H.J., J. Phys. Chem. Solids, 25 (1964), p.

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Microstructural caracterisation after isothermal annealing of low carbon welded steel

Kelthoum.Digheche
Physic Laboratory of Thin Films and Applications (LPCMA), University of Biskra, 07000, Algeria k.digheche@univ-biskra.dz

Farid lekmine
Physic Laboratory of Thin Films and Applications (LPCMA), University of Biskra, 07000, Algeria faridtec@gmail.com

Abdelouahed Chala
Physic Laboratory of Thin Films and Applications (LPCMA), University of Biskra, 07000, Algeria chala@univ-biskra.dz

Farida khamouli
Laboratory of Metallurgy and Materials Engineering (LMGM), Department of Metallurgy and Materials Engineering, BP 12, Badji Mokhtar University, Annaba – Algeria.
f.khamouli@yahoo.fr

Abstract
This work, presents some heat treatments were used to improve the microstructure in different zones of the API X70 welded pipeline steel. In this study a shielded metal arc welding(SMAW) process has been realized.. Optical microscope and X-ray diffraction have been used as characterization techniques to observe the WM microstructures. The results revealed that the isothermal heat treatment caused restoration and recristallization reactions in al welded joint zones

Keywords: heat treatment, low carbon, steel, microstructure, welding

Introduction

Generally, welding is the preferred joining method and most common steel are weldable. Low carbon steels are widely used in the manufacturing sectors due to their good formability and easy weldability than other carbon steels [1]. Usually, the welding processes like shielded metal arc welding(SMAW), gas metal arc welding (GMAW), and electroslag welding are used for welding thick low carbon steel plates[2] During welding of material the base metal microstructures will be changed as a function of the distance from the weld pool region[3,4]. Consequently, an application of some heat treatment after welding operation can reduce these negatives effects [5].

In this study, the effect of isothermal treatment at 400 for 2h on the microstructures in different zones, base metal(BM),heat affected zone(HAZ) and fusion zone(FZ) after arc welding of X70 pipeline steel is investigated This work is based on some scientific works in welding of low and microalloyed carbon steel [1,6-9].

Problematic:

Under thermal effect of welding, evident change of microstructure and property occurs in the base metal adjacent to the weld metal. Sometimes, the change of the microstructure may lead to local brittleness in heat-affected zone (HAZ). In addition defects, stress concentration and higher residual stresses are easy to coexist in the welded joint.

Materials and methods:

The material under investigation was X70 pipeline steel with single -V preparation joints were welded by arc welding. The chemical composition, wt%, is given in Tables 1and 2 Steel electrodes were used to deposit the welds using the shielded metal arc welding process (SMAW). The dimensions of the real welded specimens are 9mm thick 10×20 mm2.. Isothermal annealing were applied on welded specimens at 400°C during 2 hour in order to study their effects. Specimens used for optical microscopy observations were polished and etched with 4% Nital solution. To identify the crystalline phases , X-ray diffraction applying a Rietveld analysis was used. The X-ray diffraction pattern was obtained at room temperature with a diffractometer. Data were collected using CuKa radiation in the range10°≤ 2Θ≤ 120°.

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Al	N	Mo
0.064	0.2047	1.5173	0.0154	0.0015	0.0553	0.1922	0.0291	0.0319	0.0057	0.1353

Table 1 .The chemical composition of the base metal (wt %)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	V	Mo
0.05	0.32	0.87	0.013	0.006	0.03	0.71	0.039	0.01	0.01

Table 2 .The chemical composition of the filler metal (wt%)

Results and Discussion

Optical microscope analysis

Microstructure of the base metal

The microstructures of the base metal consist of ferrite phase (white) with rare pearlite colonies (dark) observed at some grain boundaries , Some elongated ferrite entities (Fig1.A). The base matrix consists of ferritic grains because our steel contains a low amount of carbon. The isothermal annealing at 400°C for 2 h(Fig1.B) affected really on microstructural evolution, were we obtained fine ferrite grains.

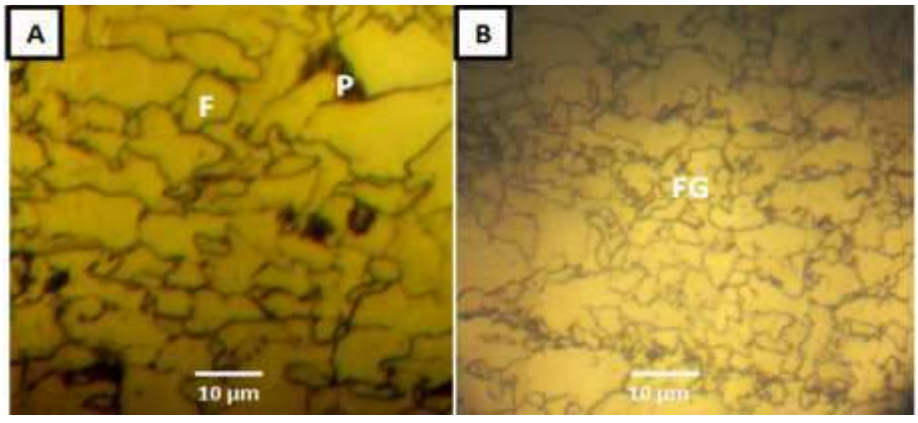


Fig1. Optical micrographs of base metal : (a) untreated base metal, (b) heat treated at 400°C for 2h.

A. Micro-structural evolution of heat affected zone

The HAZ has a composition which is essentially the same as the base metal and is identifiable region because of the structural changes induced by the weld thermal cycle,for

example the reheat of this region has effect of refining the microstructure **[10,11]** . The HAZ is important because of its potential to develop structures which adversely affect the properties of the joint **[10].** The microstructure of HAZ (fig 2.A) shows a microstructure of fine equi-axed ferrite grains(EF) and little amount of pearlite, wich is distributed unevenly in small quantities among the ferrite grains. After heat treatment(Fig2B), we found a microstructure of fine and coarse ferrite grains with few amount of pearlite (P), it can be explained by the dual sized of the HAZ **[12].**

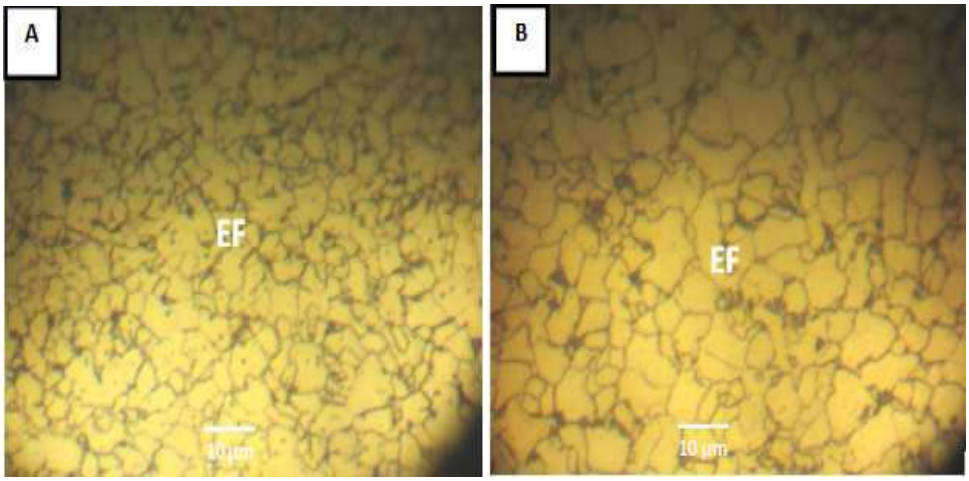


Fig2. Optical micrographs of heat affected zone : (a) untreated sample and (b) heat treated sample at 400°C for 2*h.*

B. Micro-structural evolution of fusion zone

The microstructure obtained as the weld cools from the liquid phase to ambient temperature is called the as–deposited or primary microstructure. It consists of allotriomorphic ferrite (α), Widmanstätten ferrite (WF), acicular ferrite (AF), and the so-called microphases **[13,14]**. Allotriomorphic ferrite is sometimes called "polygonal" ferrite or "proeutectoid" ferrite, but polygonal simply means many sided (like all ferrite morphologies).

It is noted that the center of the welded joint is the fusion zone. It has passed to the liquid state after execution of the welding. In the case of multipass welding, we saw several microstructures due to the successive passes. More microstructures appear at a first pass may change significantly by the following passes **[15]**

The microstructures of the first pass is characterized by Equi-axed ferrite phase (EF) with rare pearlite colonies (P) (Fig3A),after heat treatment we obtained slight change in grain size. The microstructures of second pass (Fig 3C and D) before and after isothermal heat treatment at present a typical microstructure of weld metal from the fusion zone displays acicular ferrite (AF) surrounded by grain boundary proeutectoïd ferrite(GBF) and some fine ferrite grain.It is well known that Acicular ferrite (AF) provides a relatively strong microstructure, which is known to confer good toughness and strength in the material [13,14]. In general, the microstructure of last pass in the fusion zone (FZ) was largely composed of Widmanstätten ferrite (WF)with some grains boundaries of ferrite (GBF) (Fig

2E). Widmanstätten ferrite is an undesirable constituent steels and it presence leads to poor toughness in low alloy[16]. The heat treatments at 400°C for 2h(Fig 2F) does not affect really the initial microstructures.

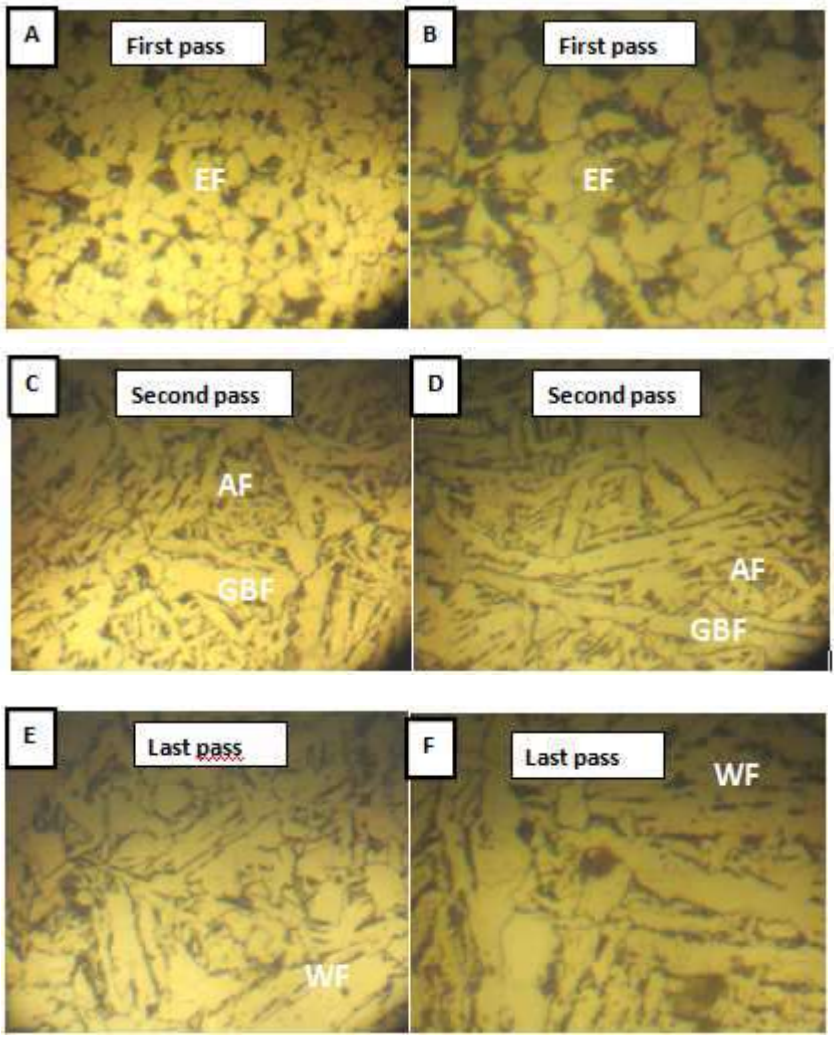


Fig 3. Optical micrographs of the different fusion zone sub-regions before and after heat treatment At 400°C and for 2h respectively : (A,B)First pass, (C,D) Second pass, and (E,F) Last pass.

3.2 Phases Analysis

XRD patterns of low carbon steel before and after heat treatment (Figs 3A, B and C) exhibit high-intensity peaks corresponding to the α-Fe phase. As can be seen, the diffraction from three first crystalline planes is more intense than that of others; (1 1 0), (2 0 0) and(211)respectively. Phase analysis clearly reveals also the changes in the intensity of patterns due to the recrystallization reaction after all heat treatments. We can observe also the pic displacement to the low angles after the heat treatment in all zones, and a pic broadening in the base metal. It is well known that when the peak stays in the first position, then there is no stress, when the peak displace to the low angles, we can conclude the presence of uniform stress(dilatation)and when the peak displaces to the high angles we can say that there is a an uniform stress(compression). The peak broadening gives information about the presence of the ununiform stress **[17,18].**

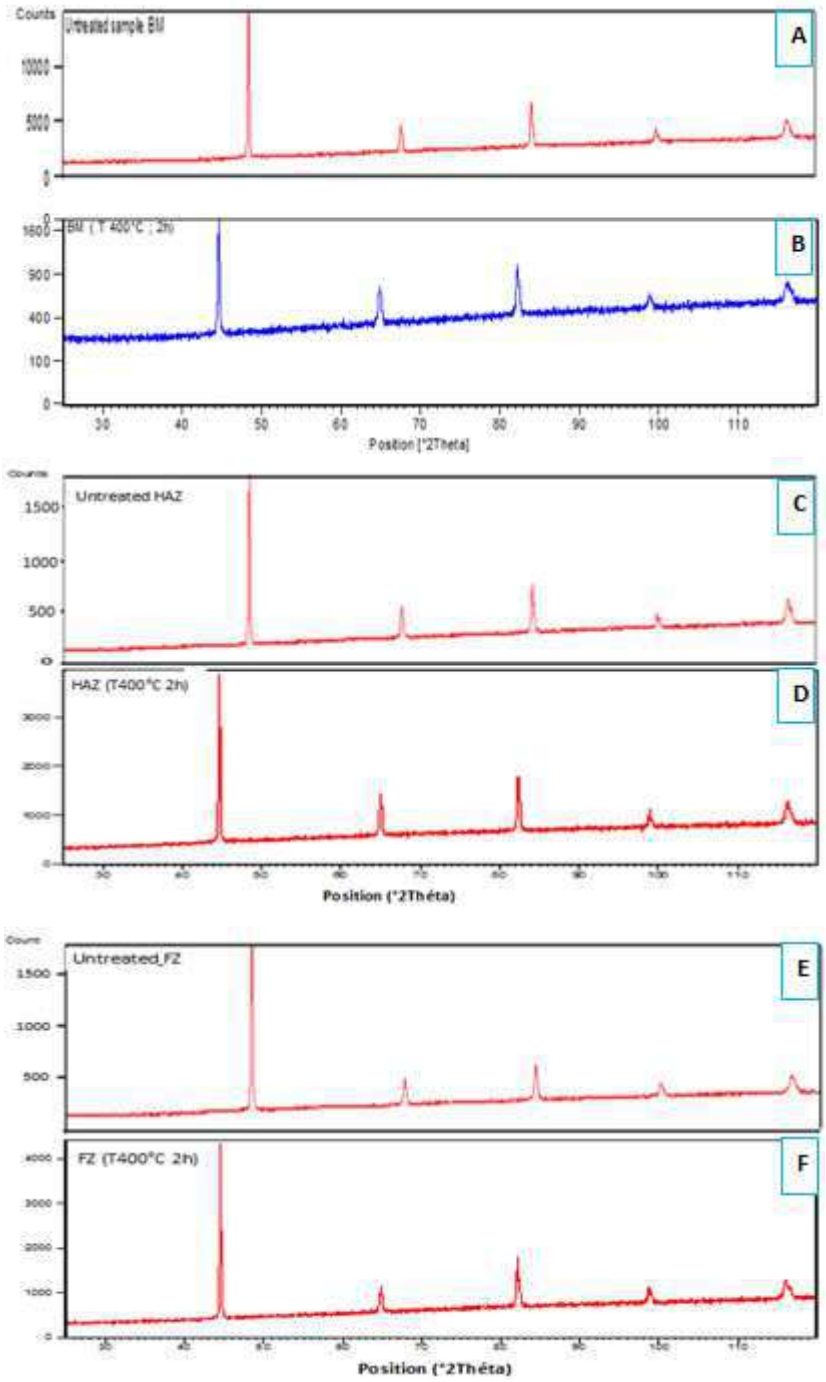


Figure IV.3: X-ray diffraction profiles,(a) base metal (BM) and (b) fusion zone (FZ) before and after heat treatments for 1h at 200°C, 400°C and 600°

3 . Coclusion

The present work is a contribution to the understanding the effect of isothermal annealing on microstructures and Hardness evolution of welded joint of low carbon steel by using SEM, X-ray diffraction techniques and hardness tests. Microstructure of the heat affected zone and fusion zone are identified after welding.

We have found that the fusion zone was affected by different passes of welding, where two subzones were observed with different microstructures. Grain growth and coarsening

a

reactions were the main transformations after increasing the temperature of the heat treatment.

Phase analysis clearly reveals also the changes in the intensity of patterns due to the recrystallization reaction after all heat treatments. The pic displacement to the low angles after the heat treatment in all zones, we can conclude the presence of uniform stress(dilatation).

References

[1] . Boumerzoug Z., Digheche K.., and Ji V., (2014), X-Ray Analysis of Residual Stress in Weld Region of X70 Pipeline Steel; Advanced Materials Research, 936, ,2011-2016.doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.936.2011

[2] . Sankar N., MalarvizhiS., Balasubramanian V., (2021). Effect of Rotating Arc on Mechanical Properties and Microstructural Characteristics of Gas Metal Arc Welded Carbon Steel Joints, Metallogr. Microstruct. Anal. **https://doi.org/10.1007/s13632-021-00769-z]**

[3] . Bhadeshia H.K.D.H., and Honeycombe S.R., (2006), Steels : Microstructure and Properties,Third edition, Published by Elsevier Ltd.

[4] . Spanos G., Fonda.,R. Vandermeer W. R.A., and Matuszeski. A., (1995), Microstructural changes in HSLA-100 steel thermally cycled to simulate the heat affected zone during welding: Metall. Mater. Trans, 26(12), , 3277-3293, DOI: 10.1007/BF02669455

[5] . DighecheK.., Boumerzoug Z., Diafi M., and Saadi K., (2017),Influence of heat treatments on the microstructure of welded API X70 pipeline steel, Acta Metallurgica Slovaca, 23(1), 72-78.

[6] . Evans. G.M., (1989), The effect of chromium on the microstructure and properties of C–Mn all-weld metal deposits. Weld Met Fabr, 57(7), 346– 58. PII: S1044-5803(01)00168-1.

[7] . Sathiya P., Mishra M.K., and Shanmugarajan. (2012), Effect of shielding gases on microstructure and mechanical properties of super austenitic stainless steel by hybrid welding: Journal of Materials and Design, 33, 203–212. Doi:10.1016/j.matdes.2011.06.065

[8] . Bordbar S., Alizadeh M. , and Hashemi S.H., 2013 ,Effects of microstructure alteration on corrosion behavior of welded joint in API X70 pipeline steel, journal of Materials and Design, 45, 597–604, doi.org/10.1016/j.matdes.2012.09.051

[9] . Chung.C., Ham Y., Kim S., Lim J., Lee C. (2012), Effects of post-weld heat treatment cycles on microstructure and mechanical properties of electric resistance welded pipe welds, Materials and Design,.34, 685–690

[10] . Lin,X. (1991.,Heat affected zone,structure and properties of welded copper bearing HSLA steel'', Ph.D thesis in philosophy, Departement of materials and engeneering, university of Wollongong, Australia

[11] . Cool,T. ,(1996),Design of weld steel deposit'' Ph.D thesis in philosophy,university of cambridge

[12] . Qiu H., Ito R., Hiraoka K.., (2006), Role of grain size on the strength and ductile–brittle transition temperature in the dual-sized ferrite region of the heat-affected zone of ultra-fine grained steel, Materials Science and Engineering, sectionA, 435–436,.648–652,

[13] . Bhadeshia H.K.D.H. and Svensson,L.E. (1993) ,Modelling the Evolution of Microstructure in Steel Weld Metal, Mathematical, Modelling of Weld Phenomena'', eds H. Cerjak, K. E. Easterling, Institute of Materials, London,.109–182,

[14] . Barritte G.S., (1982), The microstructure of weld metals in low alloy steels,PHD thesis in philosophy, University of Cambridge,

[15] . Gharibshahiyan E., Raouf A.H., Parvin N., Rahimian M. (2011), The effect of microstructure on hardness and toughness of low carbon welded steel using inert gas welding, Materials and Design,.l32,.2042–2048,

[16] . Ali A. (1991) ,Widmanstaetten ferrite and Bainite in Ultra-high Strength Steels, Ph.D. thesis , University of Cambridge,

[17] . B.D.Cullity., and S.R.Stock. (1956) ,Elements of X-ray diffraction X-ray diffraction, Third Ed, addison-wesley publishing company", inc.

[18] . Digheche K.(2016),Etude microstructurale de la zone affectée thermiquement dans un joint soudé, Ph.D, thesis in chemical industry, university of biskra,Algeria.

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Etude des propriétés mécaniques et spectroscopiques des mélanges de polyéthylene haute densité/polyéthylène téréphtalate

Debbah Ismahane
Docteur, Département de génie des procédés, Faculté de technologie, Université de Blida 1
debbah.isma@gmail.com

Krache Rachida
Professeur, Laboratoire des matériaux polymérique multiphasique, Université de Setif 1

Résumé
Le but de ce travail est de chercher la composition PEHD/PET ainsi que la teneur en agent compatibilisant optimale pour l'obtention d'un mélange présentant de bonnes propriétés à l'échelle industrielle. Pour cela, des mélanges de PEHD/PET avec et sans agent compatibilisant (SEBS-g-MAH) à différents taux ont été préparés et caractérisés par des essais mécaniques, spectroscopiques (IRTF). Enfin la composition et la teneur optimale ont été déterminées. Les résultats obtenus montrent que les mélanges de PEHD/PET sans compatibilisant présentent des propriétés faibles par rapport à leurs constituants, alors que l'adition du SEBS-g-MAH dans les mélanges se manifeste sur l'ensemble des propriétés des mélanges étudiés.
Mot clés :PET, PEHD, compatibilité, mélange, SEBS-g-MAH

Introduction

La recherche en matière de polymères est de moins en moins axée sur la synthèse de nouveaux matériaux. C'est une des raisons pour lesquelles les mélanges de polymères, représentent un secteur très actif de la recherche sur les polymères depuis ces dernières années **[1,2]**. Cet engouement repose non seulement sur des critères de coût et de rapidité de développement, mais aussi sur le fait qu'il est possible de produire toute une gamme de matériaux possédant des propriétés éventuellement différentes de celles des polymères les constituants. La réalisation de mélange de polymères peut ainsi permettre d'améliorer une propriété du produit de base, ou voire même, dans certains cas lui ajouter une propriété nouvelle **[3]**.

Cependant, les mélanges simples des ces polymères ont souvent des propriétés mécaniques faibles et une morphologie instable **[4]** due à la séparation des phases du mélanges, qui causent la détérioration des propriétés du mélange, Plusieurs méthodes ont été développées pour améliorer l'adhésion interfaciale et
réduire la taille des phases afin de rendre possible l'application pratique des mélanges de ces polymères **[5]**. La méthode la plus utilisée pour vaincre ces problèmes et améliorer les propriétés, est la compatibilisation **[6]**, elle est effectuée par l'addition des additifs appelés couramment agent interfacial, compatibilisant, agent émulsifiant **[7],** ils sont des copolymères greffés ou en blocks **[8,9]** appropriés de nature et de structure adaptée, susceptibles d'interagir avec chacune des phases en présence.

De ce fait, le présent travail, a pour objectif de chercher la composition polyéthylène haute densité/polyéthylène téréphtalate et la teneur en agent compatibilisant (SEBS-g-MAH) optimales pour l'obtention d'un mélange présentant de bonne propriété à l'échelle industrielle.

Partie experimentale

Matériaux utilisée

Les matériaux utilisés pour cette étude sont:

-Le polyéthylène téréphtalate (PET) commercialisé sous la référence Eslon H3212 de Saehan Belgique.

-Le polyéthylène haute densité (PEHD) ; c'est un copolymère constitué de 8% de polyéthylène fourni par la firme Basell et commercialisé sous la référence Moplen RP241H de la société Alcudia de l'Espagne, il se présente sous forme de granulés.

-L'agent comptabilisant utilisé dans cette étude est un caoutchouc thermoplastique qui est un copolymère à trois blocks le poly (styrène-b-éthylènebutène-b-styrène) S-EB-S greffé par environ 2% en poids d'anhydride maléique, le pourcentage de la phase de polystyrène dans le polyméres est

environ 29% en poids. Il est fourni par Shell sous le nom Kraton FGX1901X. Il possède une densité de 0.919 g/cm^3 et un indice de fluidité de 3.2 g/10 min.

Le tableau suivant récapitule les caractéristiques essentielles des matériaux utilisés :

Tableau : Propriétés du polyéthylène haute densité et du polyéthylène téréphtalate

Propriétés	PEHD	PET
Densité (g/cm^3)	0,95	1,40
Indice de fluidité (g/10min)	10	27,90
Température de fusion (°C)	180	251

Préparation des mélanges

Comme il est connu, le PET est un matériau hygroscopique **[10]** qui absorbe rapidement l'humidité donc le séchage de la résine PET est indispensable afin d'éviter au maximum toute trace d'humidité et éviter ainsi la dégradation hydrolytique.

Après un étuvage soigné du PET à une température de 100 °C pendant 24 heures, les mélanges de PP/PET avec et sans compatibilisant ont été préparés sur une extrudeuse mono-vis de marque CONTROLAB ayant un diamètre de vis de 25 mm et un rapport (L/D=20), la vitesse de rotation de la vis était de 50 tr/min et suivant le profil de température : 240, 250, 265 °C.

Enfin les extrudats ont été refroidis à l'air libre puits réduits en granulés dans un broyeur.

Réalisation des échantillons par moulage par compression

Les échantillons destinés aux essais mécaniques à savoir traction et choc ont été obtenus par moulage par compression dans une presse hydraulique. Après l'étuvage des mélanges à 100°C pendant une durée de 24 heures, la préparation des échantillons a été effectuée à une température de 265°C, sous pression égale à 220 Kg/cm^2, pendant 15 minute dont 10 minute

pour le préchauffage et 5 minute pour le dégazage et la compression. L'extraction des éprouvettes se fait mutuellement après un refroidissement rapide par l'eau à une température ambiante.

Caractérisation des mélanges

Traction

Les éprouvettes de test de traction fabriquées selon la norme **ASTM-632** type 2, sont soumis à l'essai à l'aide d'un appareil de traction de type *ZWICK* Modèle Matériel Prufung 1445, couplé à un micro-ordinateur, qui permet d'obtenir les valeurs de la contrainte maximale, la contrainte à la rupture ainsi que les valeurs du module de Young. Il calcule d'autre part, la moyenne des essais pour les valeurs précédentes. Les essais de traction ont été réalisés à température ambiante et à une vitesse de 50 mm/min jusqu'à la rupture

Essai de choc

Les essais de choc ont été réalisés sur un appareil de type Resil Impactor consistant en un pendule portant à son extrémité libre un marteau, un support pour éprouvette et un cadran indicateur de l'énergie absorbée au cours du choc.

Les éprouvettes sans entaille ont été préparées par compression selon les dimensions (14x3x62) mm^3, Les essais ont été réalisés sur des barreaux lisses selon la norme **ISO 179**. Le choc est donné au centre de l'éprouvette par un marteau de 7.5 joule. L'énergie de fracture ou la résilience Charpy sur barreau lisse (sans entaille) est calculée selonl'équation suivante :

$$a_N = A_N / L.e \qquad (1)$$

A_N étant l'énergie cinétique (en Joule) absorbée par l'éprouvette au moment de l'impact (choc) alors que et **L** et **e** sont respectivement la largeur et l'épaisseur de l'éprouvette.

Les essais de choc avec entaille ont été réalisés selon la norme **ISO R-180** sur des éprouvettes de dimension (12x3x62) mm^3. L'entaille que l'on introduit comme amorce de rupture pour concentrer les contraintes et fragiliser l'éprouvette est de 1 mm. Le choc est donné au centre de l'éprouvette par un marteau de **7,5 joules**.

L'énergie de fracture ou résilience IZOD sur barreau entaillé est calculée selon l'équation suivante :

$$a_K = A_K / e.(L-p) \qquad (2)$$

A_k étant l'énergie cinétique en Joule absorbée par l'éprouvette au moment de l'impact. **L**, **e** et **p** sont, respectivement, la largeur, l'épaisseur de l'éprouvette et la profondeur de l'entaille (en millimètre).

Caractérisation par spectroscopie infrarouge IRTF

La spectroscopie infrarouge est une méthode d'analyse qui permet de donner des informations sur la structure des macromolécules, l'identification des groupements contenus dans les molécules ainsi que les transformations qui se manifestent au niveau de la structure des chaines.

Les essais ont été réalisés à l'aide d'un appareil «FTIR Spectrophotométrie SPECTUM 1000» de marque PERKIN ELMER. Les films ont été préparés par compression à chaud dans une presse hydraulique à une température de 260°C.

Resultas et discussion

Caractérisation mécanique

Test de traction

La figure 1, représente les variations de la contrainte à la rupture σ_r en fonction de la composition du PET pour les mélanges PEHD/PET non compatibilisé et compatibilisé.

On observe que toutes les valeurs de la contrainte des mélanges sont inférieures à celles des homopolymères, on donnant un comportement antagoniste, une inversion de phase est remarquée à 50% PET. Ce comportement peut être expliqué par la démixtion des deux phases polymériques due à leur incompatibilité vu le manque d'affinité entre eux.

La présence de l'agent compatibilisant dans le mélange diminue la contrainte à la rupture dans l'intervalle 10-40%PET, et augmente cette dernière d'une façon générale pour les mélanges dont la matrice est représentée par le PET.

La figure 2, représente la variation du module de Young E en fonction du taux du PET des mélanges PP/PET non compatibilisés et compatibilisés. Le module de Young du PET est supérieur à celui du PEHD alors que les valeurs de ces mélanges sont intermédiaires entre celle des deux polyméres.

Par l'addition de l'agent compatibilisant, on observe une diminution des valeurs du module, les mélanges deviennent un peu mous et flexibles en raison du caractère caoutchoutique du compatibilisant ; ce résultat est en accord avec ceux obtenus par **Y.Pietrasanta et al [11]**.

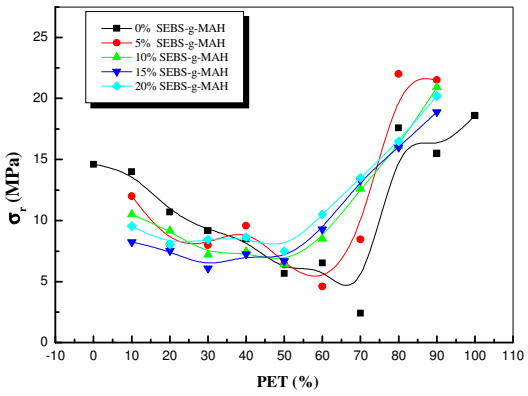


Figure 1: Variation de la contrainte à la rupture des mélanges PEHD/PET

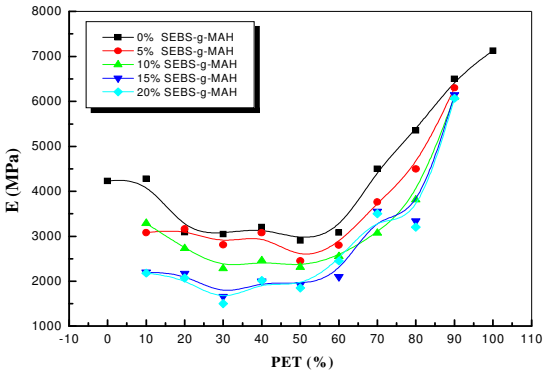


Figure 2 : Variation du module de Young des mélanges de PEHD/PET

Test de résilience

Les figures 3 et 4 montrent la variation de la résistance au choc des éprouvette sans entaille et avec entaille respectivement.

La figure 3, représente l'évolution de la résilience a_n en fonction du taux du PET pour les mélanges PEHD/PET sans et avec l'agent compatibilisant SEBS-g-MAH. Pour les mélanges non compatibilisés, la figure montre une diminution rapide de la résilience au voisinage de la matrice riche en PP, puis on assiste à une variation presque constante jusqu'à 100% PET, ce résultat est dû à l'immiscibilité des deux polymères, en plus le PET présente une a faible résilience qui est de l'ordre de 2.7 KJ/m^2 comparée à celle du PP qui est de l'ordre de 58 KJ/m^2.

Ainsi, la figure montre clairement une nette augmentation de la résilience des mélanges compatibilisés surtout avec des taux élevés de compatibilisant.

La figure 4**,** représente l'évolution de la résilience a_k avec entaille en fonction du taux du PET pour les mélanges PEHD/PET sans et avec l'agent compatibilisant SEBS-g-MAH. Pour les mélanges non compatibilisés, d'après la figure on observe une diminution da la résilience en fonction du taux du PET, et les valeurs de ses mélanges sont intermédiaires entre celle des polymères purs. Comme il est reporté par la littérature, le PET est reconnu par son faible résistance à l'impact et surtout sa sensibilité à l'entaille.

Cette diminution est due à l'immiscibilité des deux polymères en plus la faible résilience du PET qui est de l'ordre de 0.23 KJ/m^2 comparée à celle du PEHD. Pour les mélanges compatibilisés et selon la figure, on observe une augmentation remarquable des valeurs de la résilience, ce qui explique la bonne adhérence entre le PEHD et le PET.

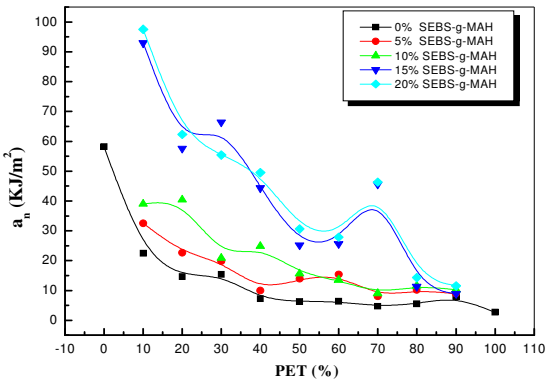


Figure 3 **:** Variation de la résistance au choc sans entaille du mélange PEHD/PET

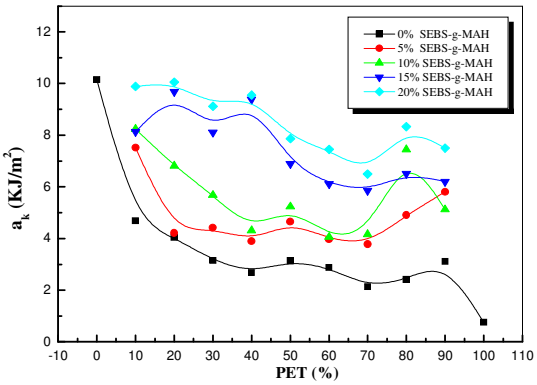


Figure 4 **:** Variation de la résistance au choc avec entaille des mélanges PEHD/PET

Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges des films de PET et de PP sont donnés par les figures 5 et 6 respectivement.

L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier nous a donné les pics suivants :

PET

-Des bandes entre 3600-3300 cm^{-1} qui indiquent l'existence des vibrations du groupement hydroxyle ;
-Une bande environ 3050 cm^{-1} qui indique l'existence d'une vibration d'élongation des liaisons **C-H** aromatiques ;
-Une bande à 2950 cm^{-1} qui indique une vibration d'élongation des liaisons **C-H** aliphatiques ;
-Des bandes à 1750-1700 cm^{-1} qui indiquent une vibration d'élongation des groupements C=O ;
-Une bande à 1600-1400 cm^{-1} qui indique une vibration d'élongation des liaisons **C=C** dans le plan du cycle .

PEHD

-L'apparition d'une large bande dans la région 2800-300 cm^{-1}, indique les vibrations des liaisons C-H.

-L'apparition d'un pic dans la région 1465cm^{-1}, qui indique les vibrations des groupements CH_2.

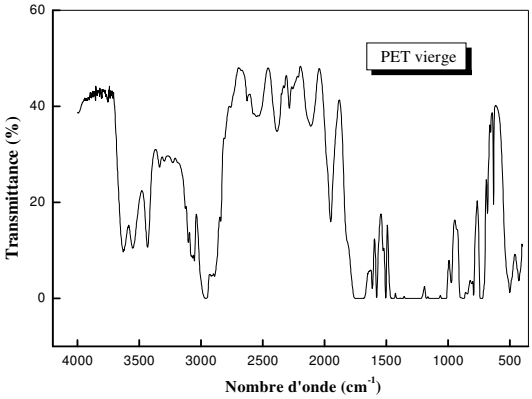


Figure 5 **:** Spectre IR du polyéthylène téréphtalate

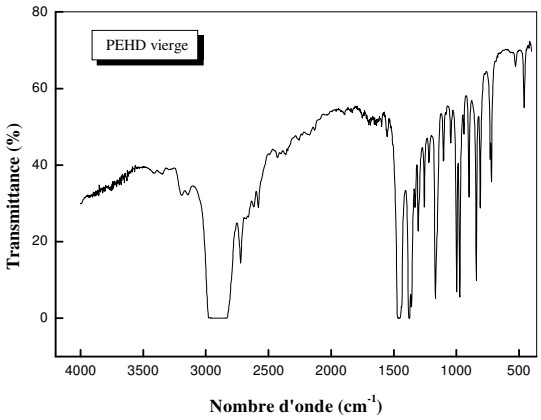


Figure 6 **:** Spectre IR du polyéthylène haute densité

La figure 7 représente le spectre infrarouge de l'agent compatibilisant utilisé (SEBS-g-MAH). D'après la figure, on observe un pic situé à 1711 cm^{-1} caractéristique de l'anhydride maléique

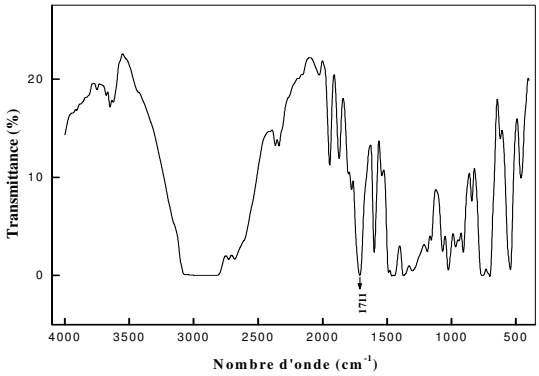


Figure 7 : Spectre IR du SEBS-g-MAH

Les figures 8, 9 montrent la comparaison des spectres infrarouge des mélanges 20/80 et 40/60 des mélanges PP/PET compatibilisés ainsi que de l'agent compatibilisant SEBS-g-MAH.

L'analyse IRTF a été effectuée pour confirmer s'il y a eu une réaction chimique entre le groupement hydroxyle du PET et l'anhydride maléique du compatibilisant (SEBS-g-MAH).

Y. Lei et al**. [13]** ont confirmé par IRTF l'existence de la réaction chimique entre le PET et le SEBS-g-MAH dans le mélange PEHD/PET par l'absence du pic à 1711cm^{-1}; ce dernier indique l'interaction entre les groupements d'anhydride maléique et le groupement hydroxyle du PET.

Dans nos spectres on remarque l'absence du pic à 1711 cm$^{-1,}$ ce qui signifie l'existence de l'interaction entre l'anhydride maléique et le groupement hydroxyle du PET

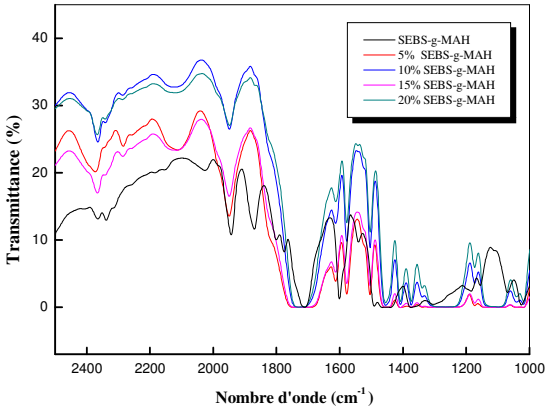


Figure 8 : comparaison des spectres IR des mélanges 10/90

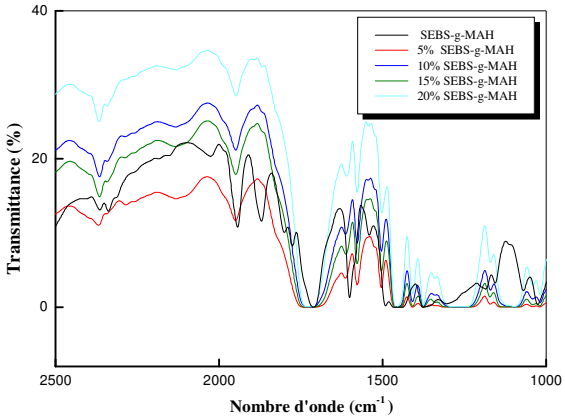


Figure 9 : comparaison des spectres IR des mélanges 40/60

Conclusion

Nous avons cherché à comprendre par ce travail l'effet de l'agent compatibilisant (SEBS-g-MAH) sur les propriétés des mélanges binaires (polypropylène, et polyéthylène téréphtalate). Nous avons tiré les observations suivantes :

-Pour les mélanges de PEHD/PET, en général, le module de Young diminue avec l'augmentation du taux du SEBS-g-MAH, par conséquent la contrainte à la rupture augmente pour des taux de PET supérieurs à 40%. L'amélioration de l'allongement à la rupture est significative avec des taux de SEBS-g-MAH élevés.

- l'agent compatibilisant jouet un rôle important dans l'amélioration de l'adhérence entre le PEHD et le PET, une nette augmentation de la résistance au choc avec entaille et sans entaille est obtenue surtout pour des taux élevé du SEBS-g-MAH.

-L'analyse par IRTF donne une indication sur l'interaction entre l'anhydride maléique et le groupement hydroxyle du PET dans les cas où le PEHD constitue la phase dispersée.

Généralement, on peut dire qu'il est possible d'améliorer la compatibilité des mélanges polypropylène/polyéthylène téréphtalate et avoir des propriétés mécaniques intéressantes par l'utilisation du SEBS-g-MAH avec des taux de 15 et 20% surtout quand le PET constitue la matrice**.**

REFERENCES

[1] Faker,M., Aghjeh, M .K ., and Seyyedi, S.A. (2008), **Rheology, Morphology and Mechanical Properties of Polyethylene/Ethylene Vinyl Acetate Copolymer (PE/EVA) blends »**, European Polymer Journal, l44,.

[2] Aroguz, A.Z., and Baysal, B, (2006)**, Miscibiliy Studies on Blends of Polyphenylene Oxide/Brominated Polystyrene by Viscosimetry**, European Polymer Journal,42, **.**

[3] He,Y., Zhu,B., and Inoue,Y. **Hydrogen Bonds in Polymer Blends**, Progress in Polymer Science, 29, 2004.

[4] Liu,N.C., and Huang,H . (2001), **Type of Reactive Polymers Used in Blending**, In: Baker,W., Hu,H.U and Scott,C. **Reactive Polymer Blending**, Ed: Hanser, Munich.

[5] Li, Y., and Shimizu, H. (2006), **Morphological Investigation on the Nanostructured Poly(Vinylidene Fluoride/Polyamide11 Blend by High Shear Processing** , European Polymer Journal, Vol 42,.

[6] Sun, S. L., Xu, X. Y., Yang, H. D ., and Zhang, H. X. (2005), **Toughening of Poly(Butylene Terephthalate) with Epoxy Functionalized Acrylonitrile–Butadiene–Styrene**, Polymer Journal, 46,.

[7] Harrats, C., and Groeninckx, G. (2004), **Reactive Processing of Polymer Blend using Reactive Compatibilization and Dynamic Crosslinking: Phase Morphology Control and Microstructure-Property Rrelation**, In: F. Ciardelli and S. Penczek. **Modification and Blending of Synthetic and Natural Macromolecules »**, Ed: Springer, London..

[8] Al-Malaika, S., and Kong, W.(2005), **Reactive Processing of Polymers: Effect of in Situ Compatibilisation on Characteristics of Blends of Polyethylene Terephthalate and Ethylene-Propylene Rubber**, Polymer Journal, 46,.

[9] Kuo, S. W.(2008), **Effect of Copolymer Compositions on the Miscibility Behavior and Specific Interactions of Poly(Styrene-co-Vinyl Phenol)/Poly(Vinyl Phenyl Ketone) Blends** , Polymer Journal, 49,.

[10] Navarro, R., Ferrándiz, S., López, J., and Seguí, V.J. (2008), **The Influence of Polyethylene in the Mechanical Recycling of Polyethylene Terephtalate**, Journal of Materials Processing Technology,

[11] Y. Pietrasanta, J. Robin, N. Torres and B. Boutevin.(1999), **Reactive Compatibilization of HDPE/PET Blends by Glycidyl Methacrylate Functionalized Polyolefins** , Macromolecular Chemistry Physics, Vol. 200,.

[12] Lei, Y., Wua, Q., and Zhang, Q. (2009), **Morphology and Properties of Microfibrillar Composites based on Recycled Polyethylene Terephthalate and High Density Polyethylene,** Journal of Composites: Part A,40,

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

ADSORPTION D'UN COLORANT SYNTHETIQUE SUR UN SOLIDE MESOPOREUX DE TYPE Ni/MCM-41

M.SADOU
Laboratoire de chimie du gaz naturel USTHB, Alger, Département de chimie FSEI Université Chlef, Email : m.sadou@univ-chlef .dz

S.MEDJADJI
Département de chimie FSEI Université Chlef

A.BADNI
Département de chimie FSEI Université Chlef

Résumé

L'objectif principal de ce travail est l'utilisation des matériaux mésoporeux à base de silice modifié par des atomes de nickel, pour l'adsorption d'un polluant synthétique qui est le Bleu de Méthylène. Différentes techniques de caractérisation sont exploitées el que la DRX, FTIR, MEB, ATD/ATG et UV-Visible. Tous les résultats obtenus montrent que les matériaux mésoporeux de type MCM-41 et Ni/MCM-41 possèdent une structure hexagonale bien organisée.
Nous avons par la suite réalisé des essais d'adsorption du colorant (BM), sur le solide Ni/MCM-41 (10% en pds), pour déterminer les effets de divers paramètres. Les résultats obtenus montrent globalement que la vitesse d'adsorption ciblée n'est pas influencée par le pH. L'étude comparative montre que l'adsorption est favorable dans le milieu basique. La cinétique d'adsorption indique que le temps de contact est de 60 mn qui est suffisant pour atteindre l'état d'équilibre. Les isothermes d'adsorption montrent que le modèle de Langumir est le plus représentatif pour la modélisation de ce phénomène. Etude cinétique montre que le système suit généralement le modèle pseudo-premier ordre.

Mot clés : matériaux mésoporeux, MCM-41, Nickel, Bleu de Méthylène,….

INTRODUCTION

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Parmi les adsorbants on a choisis la nouvelle famille de solide mésoporeux ordonnés est très largement étudiée par nombreux chercheurs de différents horizons pour des applications variées dont notamment l'adsorption et la catalyse. Dans le domaine de l'adsorption, en milieu aqueux des matériaux mésoporeux, c'est ainsi que des différents

matériaux mésoporeux tel que : MCM-41, SBA-15…, ont été fonctionnalisés par divers groupements pour l'adsorption des ions métalliques, divers polluants organiques [1-5].

SYNTHESE DES PRODUITS

Il existe plusieurs voies possibles de synthèse qui ont été aisément utilisés pour synthétiser les matériaux mésoporeux sous différentes conditions de travail tel que : pH, Température et les Tension actifs.

La méthode de préparation de MCM-41 pure consiste à faire mélanger l'agent structurant (CTMAB) 2.18 g avec un volume de 18.17ml l'ammoniaque dans un volume approprié d'eau bidistillée (117ml). Après une agitation continue à une température entre 60°C et 80°C pendant une heure, la source de silice (TEOS) est ajoutée goutte à goutte, tout en maintenant le mélange sous agitation à chaud pendant une heure. Le mélange obtenu est inséré dans une étuve porté à une température fixe de 100°C pendant 48h ensuite le précurseur obtenu est filtré puis lavé plusieurs fois avec éthanol puis lavé par l'eau distillé, après cette étape le solide est finement broyé puis calciné sous air atmosphérique à une température de 550°C pendant 6h.

RESULTATS ET DISCUSSION

I. Caractérisation des matériaux

I.1. Diffraction des rayons X

Les catalyseurs MCM-41 et 10-NiMCM-41 ont été caractérisés par diffraction des rayons X qui est l'une des techniques les plus utilisées pour identifier la structure des MCM-41. Cette étude a permis d'identifier les phases cristallines présentes dans les solides préparés. En effet, chaque substance a un diagramme de poudre caractéristique. Il est donc aisé, par comparaison des fiches A.S.T.M, d'identifier une substance au sein d'un mélange à partir du diagramme des raies de diffraction de ce dernier.

Les diffractogrammes des échantillons étudiés sont reportés sur la (Fig.1). L'allure générale des spectres obtenus sur les deux séries est typique des composites MCM-41. Les échantillons présentent un seul pic de diffractions dans le domaine des petits angles (1-10°), correspondant à la réflexion du pic le plus intense d'un matériau mésoporeux de géométrie hexagonal qui confirme la présence de la structure MCM-41.

Le matériau Si-MCM-41 est caractérisée par un pic le plus intense de diffraction à $2\Theta = 2°$ pour la réflexion hkl (100) et des pics moins intenses compris entre 2Θ [4.5°- 6.5°] qui correspondent aux réflexions inter réticulaires (110, 200 et 210) qui témoignent d'une meilleure structure. L'apparition d'une bande plus au moins large dans le domaine 15-30° est typique des solides siliciques SiO_2 et montre le degré de cristallinité du support MCM-41(Fig.2).

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

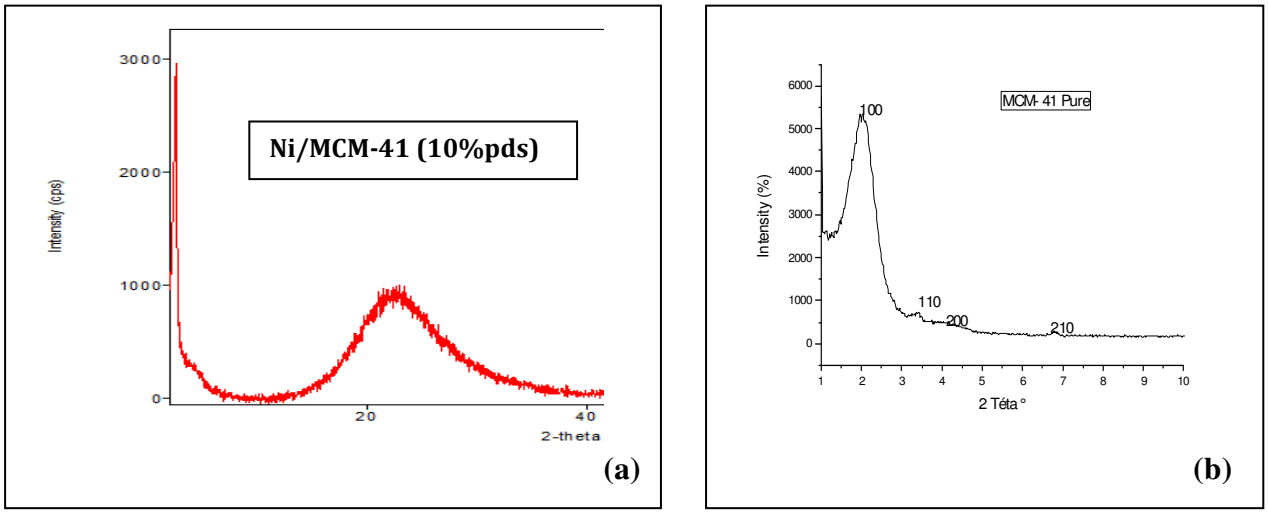


Fig. 1: Diffractogrammes DRX pour le domaine des petits angles des deux solides synthétiser : (a) Ni/MCM-41 (10% pds), (b) MCM-41 Pure.

Nous avons étudié l'évolution structurale des matériaux mésoporeux Ni/MCM-41 de rapport massique de 10%. Préparé par la méthode d'imprégnation humide. Les spectres de diffraction des rayons X de ces matériaux sont reportés sur la (Fig.1).

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X dans le domaine des grands angles (10-80°) révèle que les catalyseurs sont plus ou moins bien cristallisés et l'apparition de plusieurs pics de faibles intensités dans le domaine des grands angles confirme la présence des oxydes de nickel dans les solides étudiés dont les plans des trois pics les plus intenses sont respectivement (111) (200) (220), les pics à 2θ = 37° et 43° 62.9°, 75.4°et 79.3°caractéristiques de NiO (fiche JCPDS 78 – 0643) [6].

L'imprégnation du nickel sur le support MCM-41 n'entraîne pas des modifications structurales du matériau MCM-41 et maintient la structure mésoscopique.

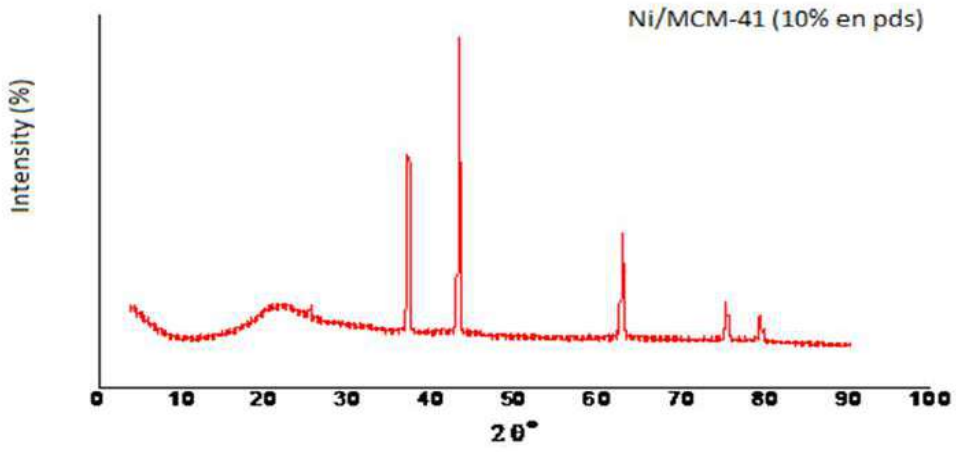


Fig.2: Diffractogramme DRX pour le domaine (10-90°) de solide Ni/MCM-41 (10% pds).

I.2. Analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF)

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier est une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'identification des groupements fonctionnelles des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles.

L'examen des spectres indique la présence des bandes de vibrations caractéristiques du réseau silicaté MCM-41 entre 450-4000 cm^{-1} (Fig.3, Fig.4).

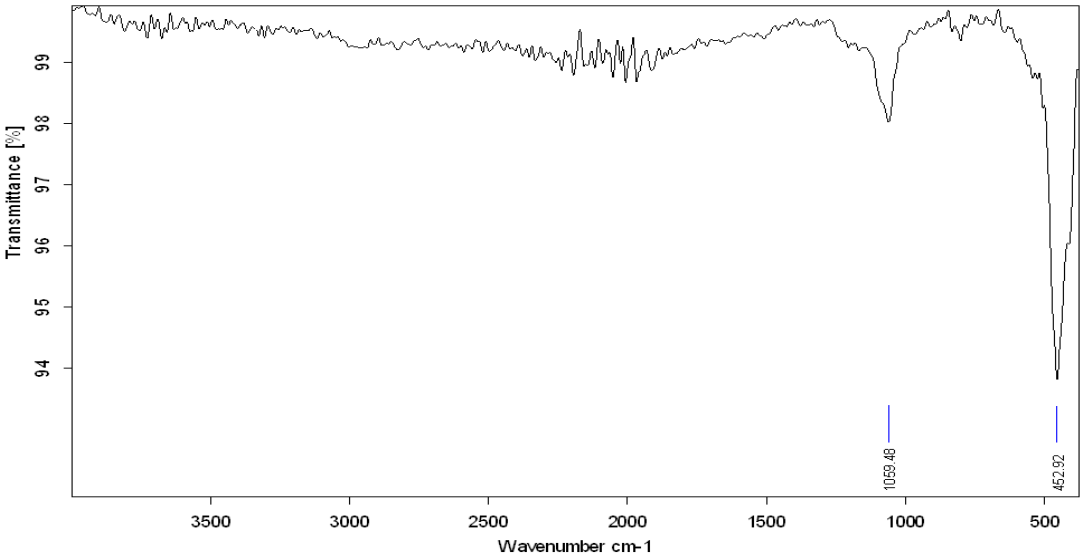


Fig.3: Caractérisation par spectroscopie FTIR du matériau MCM-41 Pure calciné .

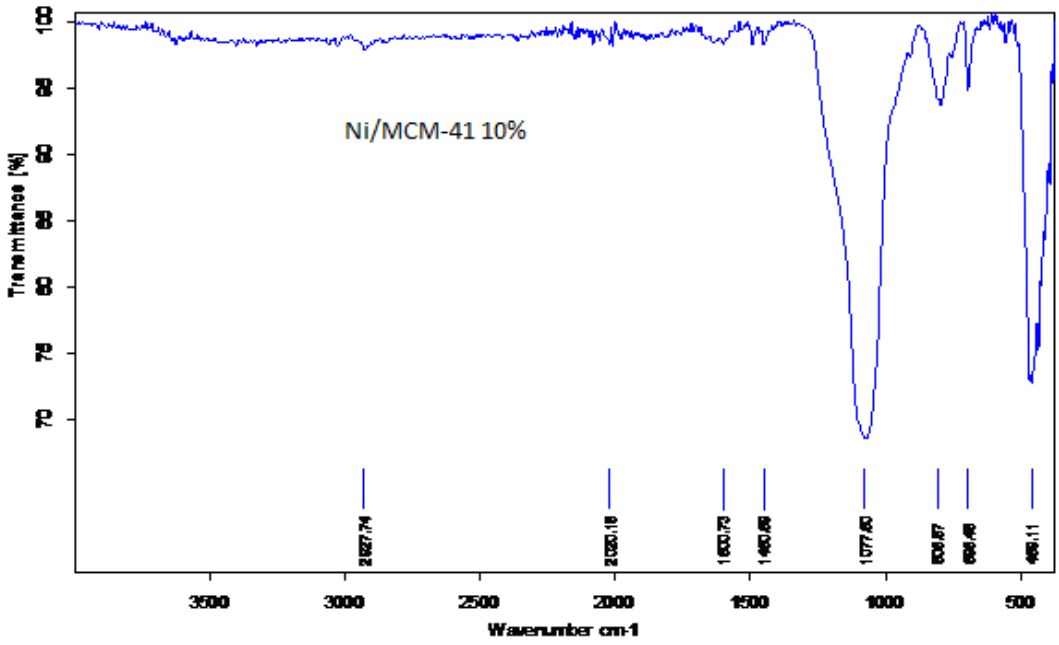


Fig.4: Représente le spectre obtenu par la FTIR du matériau 10- Ni/MCM-41 Calciné.

Dans cette technique, les énergies mises en jeu sont principalement les énergies vibrationnelles. Pour qu'une vibration donne lieu à une absorption, elle doit posséder un moment dipolaire permanent. L'intensité absorbée est d'autant plus grande que la variation du moment dipolaire est grande. Cette analyse permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans un matériau.

Les vibrations moléculaires absorbant un rayonnement IR sont classées en deux catégories. Il existe les vibrations d'élongation (symétriques et asymétriques) et les vibrations de déformation angulaire (rotation, cisaillement, balancement et torsion) [7].

Les vibrations fondamentales des MCM-41 et Ni/MCM-41 se situent généralement entre 450 cm^{-1}et 3000 cm^{-1} :

- A 1650 cm^{-1}, on a une bande de déformation relative aux groupements (O-H), qui caractérise les groupements fonctionnels silanol (SiO_2).
- Entre 950-1300 cm^{-1}, les bandes correspondent aux vibrations d'élongation asymétrique O-Si-O, 600-720 cm^{-1} corresponds aux vibrations d'élongation symétrique O-Si-O et 450-550 cm^{1} corresponds aux vibrations de déformation de la liaison Si-O.
- Une autre bande apparaît vers 960 cm^{-1} relative à la vibration Ni-O.

I.3. Analyse thermogravimétrique « ATD/ATG » :

L'analyse thermogravimétrique mesure la perte de masse des matériaux soumis à un gradient de température et un flux d'air. Le comportement thermique de nos matériaux a été étudié au moyen de la thermogravimétrie (ATG) et de l'analyse thermique différentielle (ATD). Les mesures sont effectuées à l'aide d'un appareil de type NETZSCH TG 209C.

La température initiale est de 22 °C et la température finale est fixée à 700 °C. Après séchage des échantillons hybrides obtenus à différentes températures, les différentes pertes de masse ont été mesurées en fonction de la température, avec une rampe de température de 10°C/min. La perte d'eau est calculée jusqu'à 110°C. Plus la température de synthèse est élevée et moins le matériau contient d'eau. La perte de masse organique est calculée entre 160°C et 600°C (Fig.5).

A l'aide des techniques de diffraction des rayons X et la spectroscopie Infra-Rouge nous avons montré que :

- Le nickel a pu être incorporé dans la matrice silicique du matériau mésoporeux par la méthode de synthèse qui est l'imprégnation.
- Le Nikel est en coordination octaédrique dans le matériau natif puis adopté une coordination tétraédrique. Ce qui se traduit par une diminution de l'intensité des pics de diffraction des rayons X.

- Il faut cependant remarquer que les matériaux Ni/MCM-41 conservent leurs propriétés structurales et texturales même après la calcination.

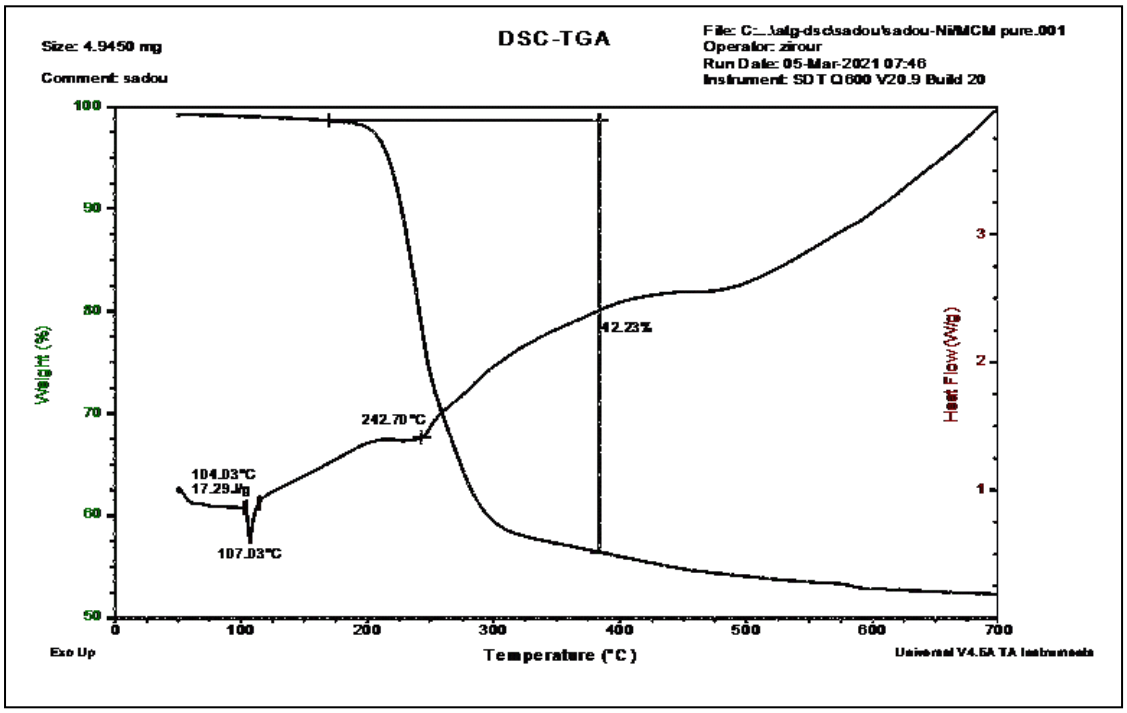


Fig.5 : Analyse par ATG/ATD du matériau Ni/MCM-41 (10%pds)

I.4. Analyse texturale de la surface par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Les morphologies des solides 10-Ni/MCM-41 imprégnés, illustrées par les images de MEB représenté dans la (Fig.6). D'après cette figure on remarque que les solides ont une cristallinité plus ou moins homogène. Les images montre aussi la présence de zones où les particules sont assemblées en amas pavés ce qui montrent que le métal n'est pas très bien dispersé. De plus, on observe bien dans l'ensemble la présence de particules de Nickel plus ou moins sphériques assemblées en petits agrégats.

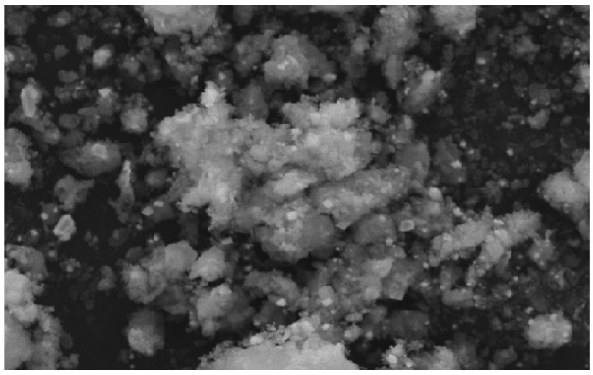


Fig.6 : Micrographes MEB obtenus pour les catalyseurs 10% -Ni/MCM-41.

II. ETUDE DES PARAMETRES DE L'ADSORPTION DU COLORANT (BM)

II.1. Influence du temps de contact

Les cinétiques d'adsorption du bleu de méthylène en solution de l'eau distillée à pH égal à 6.9 et à différentes concentrations, à savoir (5, 10, 15 et 25 mg/l), pour une masse de matériau de 0.05g ont montré qu'une grande proportion du colorant est adsorbée dans les deux premières minutes. En effet, la quasi-totalité du colorant est éliminée. Ce phénomène constaté pendant les premières minutes de la réaction, peut être interprété par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certain temps. Dans tous les essais, le temps de contact a été maintenu à une heure comme maximum, temps nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption de ce colorant (Fig.7).

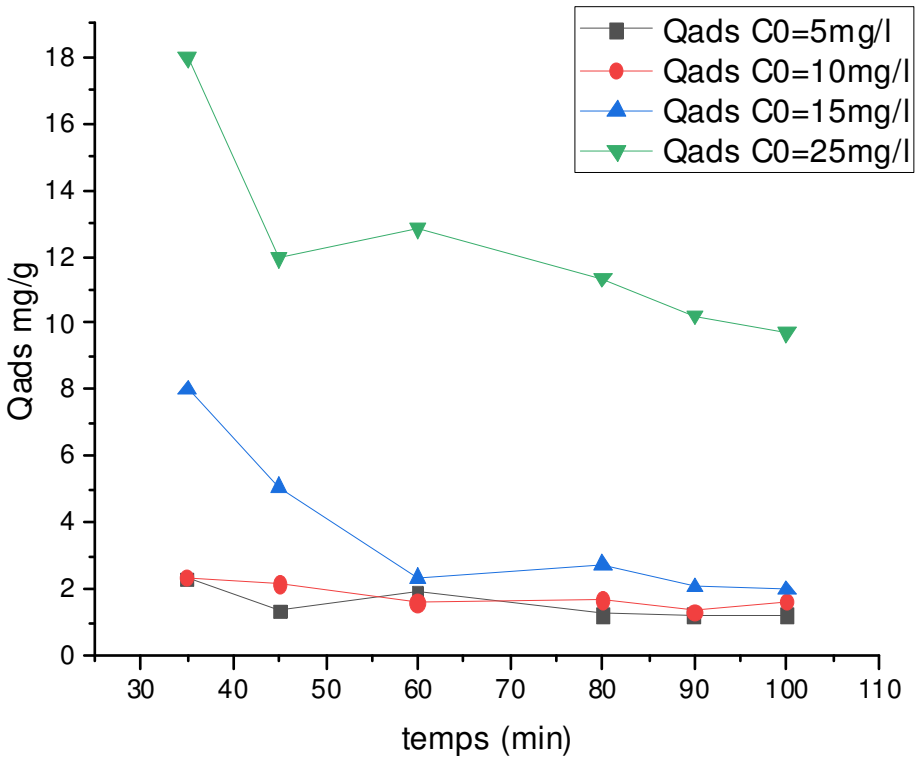


Fig.7 : Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur le solide Ni/MCM-41, m_{solide} = 50mg, pH=6.9, T=298K.

II.2. Influence de concentration initiale:

Pour étudier l'influence de la concentration du matériau adsorbant sur la fixation du colorant, des essais ont été menés avec des concentrations de (5, 10, 15 et 25 mg/l). Les autres paramètres sont maintenus constants. En représentant le pourcentage d'élimination du colorant en fonction de la concentration en adsorbant (Fig.8) nous avons constaté que

l'accumulation du colorant croit avec la quantité d'adsorbant introduite, ce résultat s'explique par l'augmentation de la surface de contact offerte par l'adsorbant.

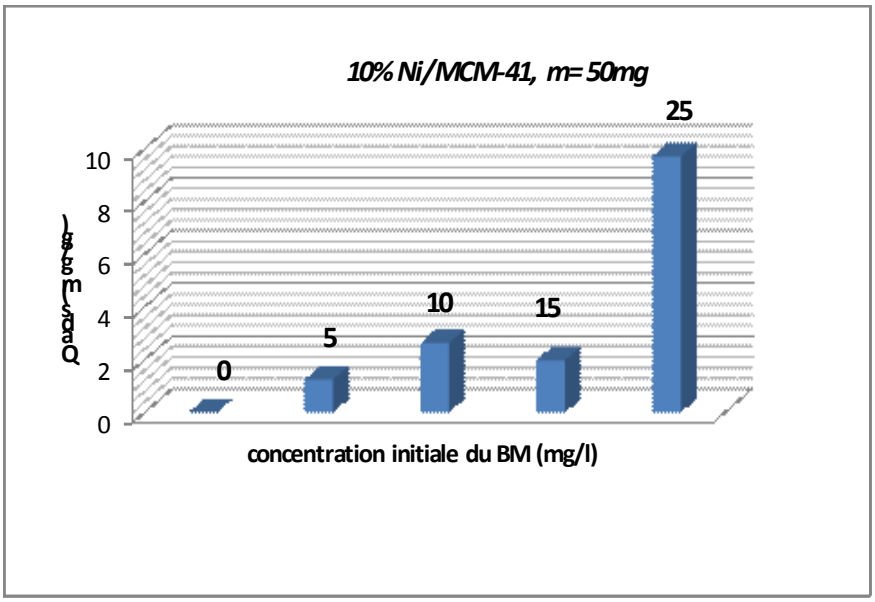


Fig.8 : Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur le Ni/MCM-41 à 10% en pds en fonction de la concentration initiale et le rendement en fonction du temps de contact.

II.3. Etude de l'influence de pH :

Le pH est un paramètre essentiel à prendre en compte dans les processus d'adsorption des colorants puisqu'il agit sur l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant. Le pH est ajusté à la valeur désirée par de l'ajout du HCl ou de la soude (NaOH). Nous constatons une stabilité du rendement d'adsorption dans la gamme du pH étudiée (2 - 12) et que la quantité adsorbée est presque stable dans ce domaine. Nous déduisons donc que la disponibilité des sites destinés à fixer les colorants anioniques est indépendante du pH **(Fig.9).**

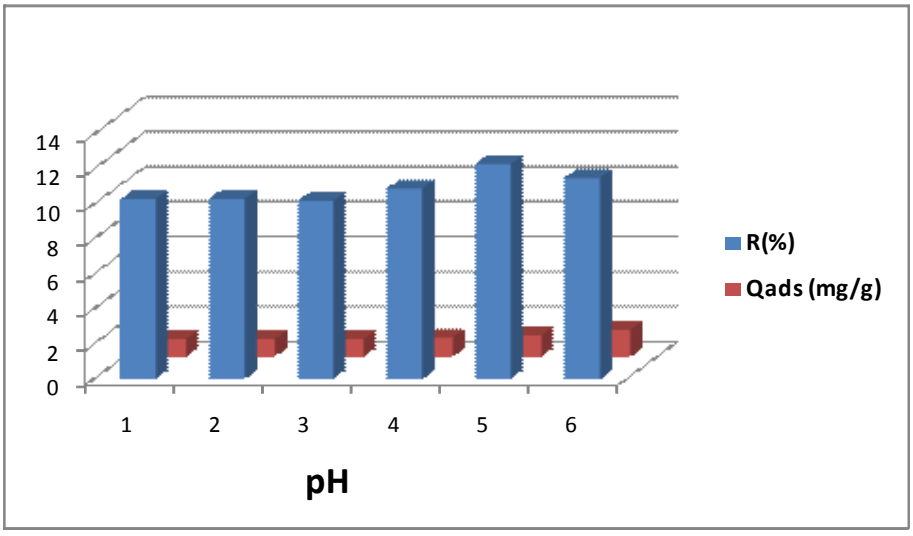


Fig.9 : Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène sur le Ni/MCM-41 à 10% en pds, en fonction du pH.

III. MODELES D'ISOTHERMES D'ADSORPTION

Plusieurs modèles théoriques pourraient être appliqués pour illustrer les données expérimentales afin de décrire adéquatement l'équilibre d'adsorption. Les isothermes de Langmuir et Freundlich ont été utilisés dans la présente étude pour décrire l'adsorption de BM par Ni/MCM-41.

III.1. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse [8], En portant 1/*Qads* en fonction de 1/*Ce* on obtient une droite de pente 1/ *K.Qm* et d'ordonnée à l'origine 1/*Qm,* cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation *Qm* et K (Fig.10).

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de LANGMUIR, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres *Qm* et K qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de K est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de *Qm* exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono moléculaire.

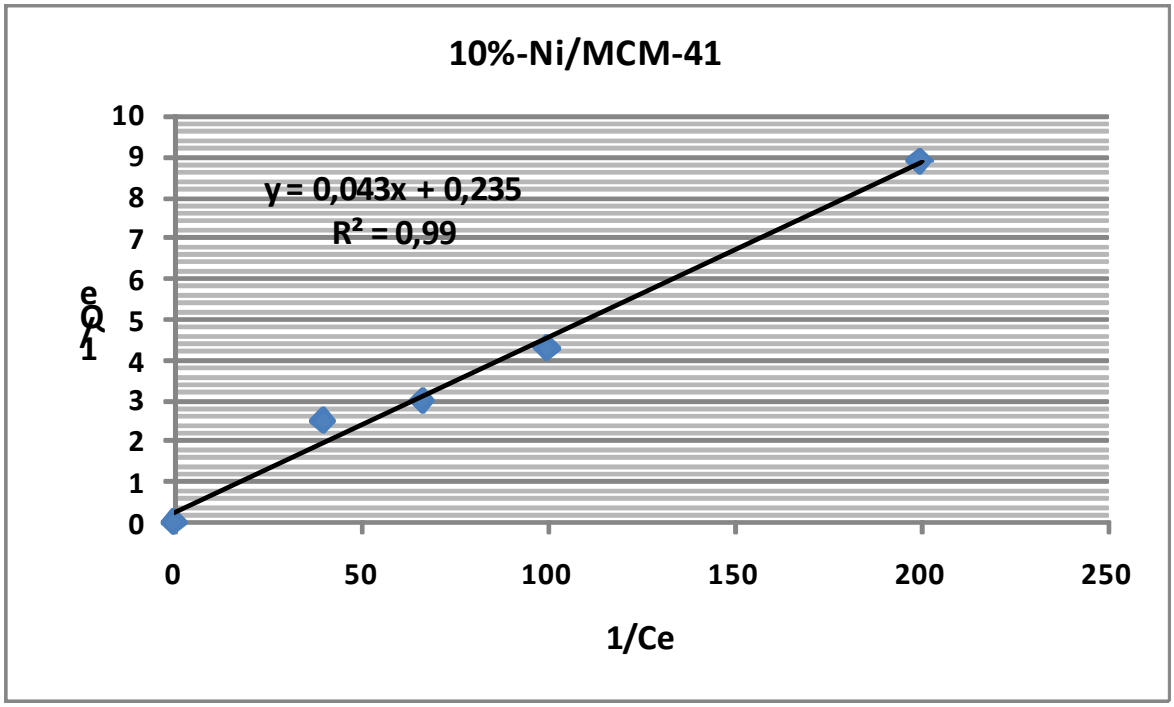


Fig.10 : Isotherme de Langmuir.

III.2. Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [9, 10].

En traçant ln Q_{ads} en fonction de ln *Ce,* on obtient une droite de pente $1/nf$ et d'ordonnée à l'origine ln *Kf* (Fig.11).

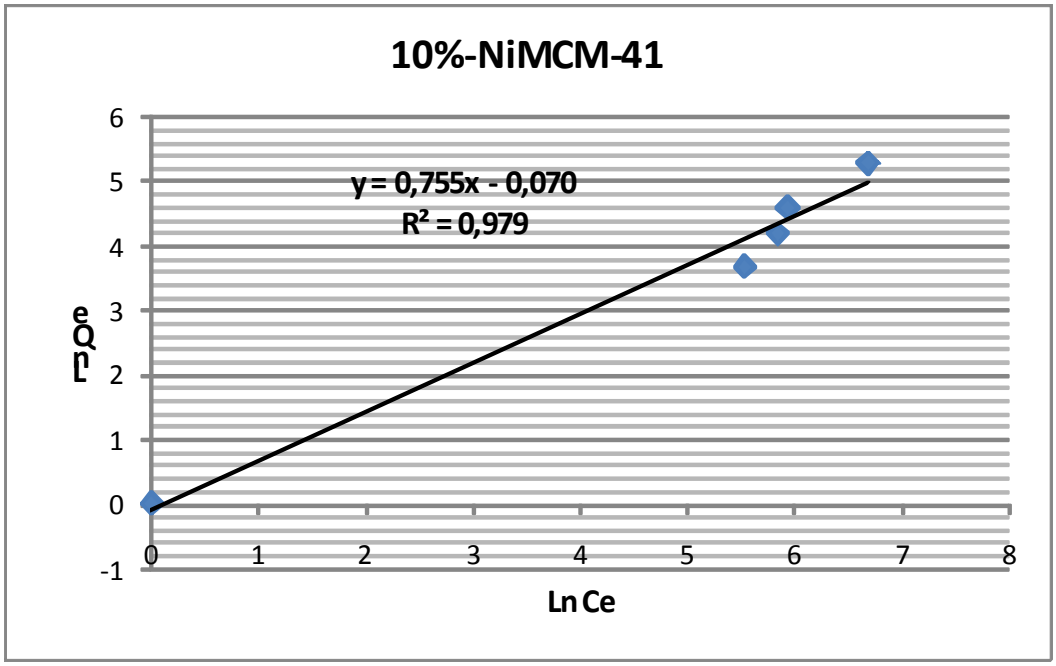


Fig.11 : Isotherme de Freundlich.

Pour bien expliqué le mécanisme d'adsorption, nous avons établir les deux fonctions dont la première est dite modèle de Langmuir reliant la valeur 1/C avec $1/Q_{ads}$, alors que le deuxième modèle est la fonction ln Q_{ads}=f (ln C) appelé aussi modèle de Freundlich. On doit comparer ces deux modèles selon la linéarisation des fonctions qui correspondent. Autrement dit, on est ramené à comparer les coefficients de corrélation R^2. (Tableau 1)

Tableau 1: Comparaison entre les coefficients de corrélation R^2 des deux modèles.

Modèle de Langumir	Qm (mg/g)	2.09
	K_L (l/g)	12.82
	R^2	**0.99**
Modèle de Freundlich	K_F (mg/g)	0.83
	1/n	1.3
	R^2	0.97

Le **(tableau 1),** répertorie les paramètres du modèle mentionnés ci-dessus. D'après les valeurs que nous avons obtenues, les résultats expérimentaux sont bien représentés par le modèle de Langmuir

avec un coefficient de corrélation supérieure à 0,99. Cela implique qu'on a une distribution homogène des sites actifs et localisés. Ces sites d'adsorption sont les sites d'échange ioniques présents dans tous les adsorbants, où l'adsorption ce fait par substitutions des cations de compensation de l'adsorbant par les molécules de bleu de méthylène.

A partir de cette proposition on peu déduire que, le mécanisme d'adsorption de bleu de méthylène sur la surface du matériau en poudre selon Langmuir est caractérisé comme suit :

a- Seul une couche mono-moléculaire se forme sur le solide.

b- L'adsorption est localisée c'est-à dire que la molécule restera adsorbée sur son site définitivement.

Ces résultats sont cohérents avec la description généralement acceptée des matériaux MCM-41, à savoir, les sites d'adsorption qui peuvent être répartis de manière homogène. Des résultats similaires ont été rapportés par Juang et al. [11] pour l'adsorption du colorant basique Violet 10 sur MCM-41.

IV. ETUDE DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION

Le comportement cinétique du processus d'adsorption a été étudié à la température de 298 K et à pH = 5.9 en utilisant une concentration initiale fixe de BM (C_0=5mg/l).

Les résultats des modèles cinétiques sont représentés sur les figures (12, 13). On constate que le coefficient de corrélation du modèle de pseudo-second ordre (Modèle de Blanchard) n'est pas élevé pour l'adsorption de MB sur 10-Ni/MCM-41. Cependant, un bon coefficient de corrélation est obtenu en ajustant les données expérimentales à une équation de pseudo-premier ordre, indiquant que le processus d'adsorption suit une cinétique de pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren) (tableau 2).

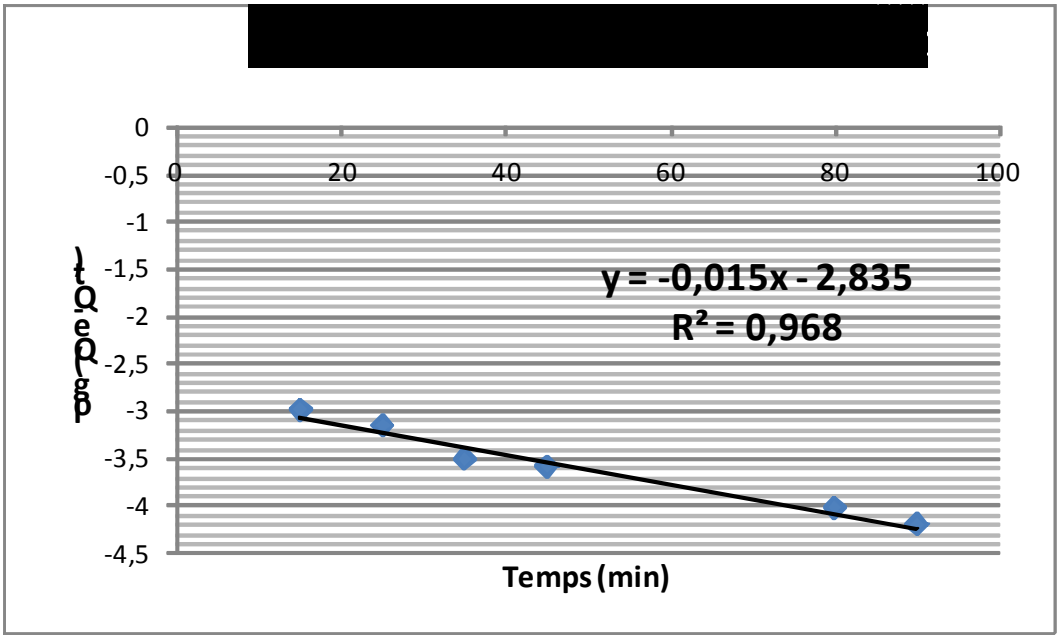


Fig.11: modèle cinétique de pseudo-premier ordre du solide 10-Ni/MCM-41.

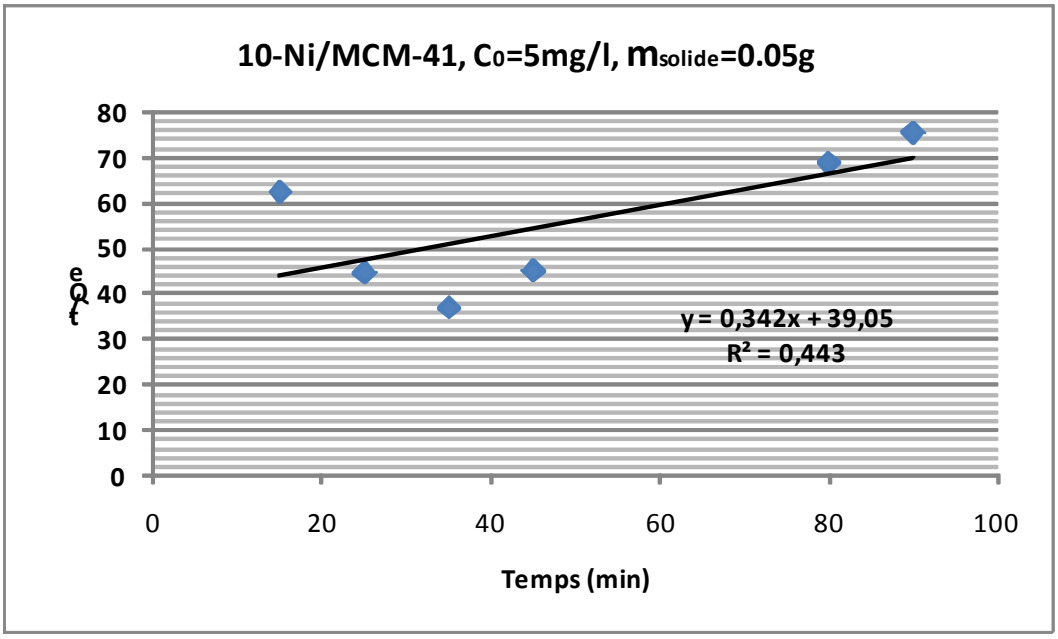


Fig.12: Modèle cinétique de pseudo second ordre (10-Ni/MCM-41).

Tableau 2: Constantes de vitesse k_2 et quantités adsorbées à l'équilibre (Qe) du bleu de méthylène sur 10-Ni/MCM-41.

Modèle pseudo-ordre 1	Qm (mg/g)	$1.48\ 10^{-3}$
	K_1 (min^{-1})	0.035
	R^2	**0.96**
Modèle pseudo-ordre 2	Q_m (mg/g)	2.94
	K_2 (g/mg.min^{-1})	$2.96.10^{-3}$
	R^2	0.44

D'après les résultats obtenus on peut constater que le modèle de diffusion intra-particulaire issu de la deuxième loi de Fick [12] est ajusté aux données cinétiques expérimentales afin d'obtenir des informations sur les étapes de contrôle de la vitesse affectant la cinétique d'adsorption, car ni les modèles de pseudo-premier ordre ni de pseudo-second ordre ne pourraient identifier le mécanisme de diffusion. En raison de la forte agitation des particules pendant la période d'adsorption, le taux d'adsorption n'a pas été supposé limité par le transfert de masse du liquide à la surface externe de la particule sorbante [13]. Dans la plupart des cas, l'étape de contrôle de la vitesse des grands colorants moléculaires est la vitesse de transfert de masse interne [14].

CONCLUSION GENERALE

Cette étude porte sur l'adsorption du colorant qui est le bleu de méthylène sur les matériaux mésoporeux de type MCM-41 dopé par le nickel selon la méthode d'imprégnation à 10% en poids. Les techniques physico-chimiques d'analyse ayant permis la caractérisation des matériaux mésoporeux de type MCM-41 modifiés par le nickel ont montré que :

- Les matériaux mésostructurés de type MCM-41 ont été synthétisés et la charpente silicique de forme hexagonale.
- L'utilisation d'un tensioactif cationique dans la synthèse de la MCM-41 à entrainé la formation des canaux unidimensionnels mésoporeux.
- La structure hexagonale est préservée même après l'introduction du nickel.

Les résultats expérimentaux montrent que le processus d'adsorption ne dépend pas du pH de la solution par contre la concentration initiale en colorant a un rôle très important dans la description du phénomène d'adsorption, la quantité du colorant adsorbée par gramme d'adsorbant augmente avec la concentration initiale en colorant dans un milieu basiques.

Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le 10-Ni/MCM-41 sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir, ce qui signifier qu'on a une distribution homogène des sites actifs et localisés. Ces sites d'adsorption sont les sites d'échange ioniques présents dans tous les adsorbants, où l'adsorption ce fait par substitutions des cations de compensation de l'adsorbant par les molécules de bleu de méthylène.

Le traitement des valeurs expérimentales par les différents modèles cinétiques a donné un coefficient de corrélation hautement significatif pour le modèle de premier-ordre.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] **Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G. H., Chmelka B. F., Stucky G. D., (1998)** *Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores* Science **279** 548-552.

[2] **Cassiers K., Linssen T., Mathieu M., Benjelloun M., Schrijnemakers K., Van Der Voort P., Cool P., Vansant E. F., (2002)** *A Detailed Study of Thermal, Hydrothermal, and Mechanical Stabilities of a Wide Range of Surfactant Assembled Mesoporous Silicas* Chem. Mater. **14** 2317–2324.

[3] **Hoang V. T., Huang Q., Eic M., Do T. O., Kaliaguine S.,** (2005) *Structure and Diffusion Characterization of SBA-15 Materials* Langmuir **21** 2051–2057.

[4] **Han Y. J., Stucky G. D., Butler A. J.**, (1999) *Mesoporous silicate sequestration and release of protein,* Am. Chem. Soc. 121 9897–9898.

[5]. **Huo Q. S, Margolese D. I., Ciesla U., Feng P. Y., Gier T. E, Sieger P., Leon R., Petroff P. M., Schuth F., Stucky G. D.** *(1994), Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials,* Nature, **368:** 317-321.

[6]. **Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquarol J.,T. Siemienniewska,** (1985), *Hydrothermal Synthesis of $V_3O_7{\cdot}H_2O$ Nanobelts and Study of Their Electrochemical Properties,* Pure and Appl. Chem., **57(4):** 603-619.

[7]. **Shu Y., Shao Y., Wei X.,** (2015) *Synthesis and characterization of Ni-MCM-41 for methyl blue adsorption, Microporous and Mesoporous Materials,* Micro. Meso. Mat. **214 :** 88-94.

[8]. **Hiemenz P.C.,** (1986) *principales of colloid and surface chemistry,* Ed., Marcel Dekker, NewYork, 353-419.

[9]. **Calvet R., Terce M., Arvieu J.C**., (1980), *adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants: 3-Caracteristiques generales de l'adsorption des pesticides. Ann. Argon 31 : 239-257.*

[10]. **Stumm W., Morgan J.J.,** (1981) *Aquatic chemistry,* Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons**.**

[11]. **L.C. Juang, C.C. Wang, C.K. Lee, (2006),** *Adsorption of basic dyes onto MCM-41,* Chemosphere 64:1920-*1928.*

[12]. **A. Fick,** (1855), *Über Diffusion,* Annalen der Physik und Chemie, 9 : 59–86.

[13]. **Raji F., Pakizeh M.,** (2014), *Kinetic and thermodynamic studies of Hg(II) adsorption onto MCM-41 modified by $ZnCl_2$,* Appl. Surf. Sci. 301: 568-575**.**

[14]. **Walker G.M., Weatherley L.R.,** (2001) *Adsorption of dyes from aqueous solution — the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation* Chem. Eng. J. 77: 201-206**.**

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

First principle study of structural, electronic and magnetic properties of Molybdenum-doped CeO_2

BOUHLALA Aicha
PhD Student, Laboratoire de physique des matériaux. Université 8 mai 1945 Guelma. Algéria. e-mail : aichaphysique40@gmail.com

CHETTIBI Sabah
Professor, Laboratoire de Physique des Matériaux, Université 8 Mai 1945 Guelma, Algeria. e-mail: chettibisabah05@yahoo.fr

Abstract:

The investigation on the electronic structure and magnetic properties of Mo-doped $CeO_2$is realized by first principles calculations based on spin polarized density functional theory (SP-DFT) method, using the Wien2k package. This study was performed employing WC-GGA for exchange-correlation potential. The host compound $CeO_2$is doped with Molybdenum (Mo) transition metal at 25% doping concentration. After substitutionof the cerium atom by the molybdenum atom, the compound $Mo_{0.25}Ce_{0.75}O_2$is formed. The band structure shows that CeO_2 doped by Molybdenum has a direct gap (M–M) in the both spin channel while, volume optimization predicts that the compound is more stable in ferromagnetic state than in the paramagnetic state. The dopant atom plays a vital role in increasing the super cell magnetic moment wich is equal 1.998 μB. Calculated results indicate that electronic and magnetic properties provide a new way to experimentalists for applications in spintronics devices.

Keywords: CeO_2, FP-LAPW, Wien2k, WC-GGA, Electronic and magnetic properties.

1. Introduction:

Different classes of the materials have been explored, and are used intensively for different applications successfully. Among these Cerium oxide known as ceria, ceric oxide or ceric dioxide. It is a technologically fundamental material with remarkable properties applied in a numerous of applications. It is a promising component in catalytic converters to reduce harmful emissions from automobile exhausts. CeO_2 has high melting point, high chemical stability, it is potential candidate for optical and protective coatings [1, 2]. Introducing ferromagnetism into the nonmagnetic (NM) CeO_2 may open a new avenue for the applications of this material, and thus becomes the goal of very recent works. As well, Tiwari et al. [3] reported that the cobalt-doped CeO_2 is ferromagnetic with a large magnetic moment (8.2 μB/Co) and a high Curie temperature (TC) (740 K). They attributed the giant magnetic moment to the unquenched orbital magnetic moments of Co. Inspired by these interesting results, much efforts devoted to the CeO2 doped with various 3d transition metals (TM). [4,6] ferromagnetism. Wen et al. [5] demonstrated that the Fe-doped CeO_2 shows room temperature ferromagnetism. They suggested that the evolution of the FM with doping content can be attributed to F-center exchange coupling mechanism under the framework of bound magnetic polaron (BMP) model.

In this research work, we investigate $Ce_{1-x}Mo_xO_2$ (x=25%) compound structural, electronic and magnetic properties, by using the DFT approach embodied in the quantum mechanical Wien2k computational package. The motivation of this study is to provide some new information to this compound, due to their many interesting properties and possible technological applications.

2. Model and computational details:

The structural and magneto-electronic properties of Molybdenum-doped CeO_2 are studied through the Full-Potential Linearized-Augmented Plane Wave (FP-LAPW) computational approach, considered to be one of the most accurate approaches of the ground state properties, based on Spin Polarized Density Functional Theory (SP-DFT) [7] as carried out by using the Wien2k computer package [8,9]. The exchange correlation effect was treated by the generalized gradient approximation (WC-GGA) developed by Wu-Cohen [10].This choice is mainly motivated by the Success of this functional in the prediction of CeO_2 oxide structural properties.. In this work, the Ce atom in CeO_2 crystal is substituted by Mo to get the ordered alloy. In FP-LAPW method each unit cell is divided into muffin tin (MT) spheres centered on each atom and interstitial region. We considered RMT of 2.25, 1.93 and 2.2 atomic units (a. u.) for Ce, O and Mo atoms, respectively. For the wave function expansion inside the atomic spheres, a maximum value of lmax = 10 is chosen and the plane-wave cutoff is set to Rmt × Kmax = 7 with Gmax = 12.For the Kmesh sampling, we used the 10×10×10 mesh of points and tetrahedral method [11] has been used for the Brillouin Zone [12] integration. The calculations are iterated until the total energies are converged below 10^{-4} Ry. The lattice parameters are calculated using the Murnaghan's equation of state [13].

3. Results and discussions:

3.1. Structural properties:

First, in order to obtain the Mo-doped CeO_2 compound structural ground state we performed the calculations of the total energy as a function of volume for non-magnetic (NM) and ferromagnetic (FM) phases, although we know that pure CeO_2 is a non-magnetic oxide. CeO_2 adopts the fluorite structure in the space group n°225 ($Fm\bar{3}m$). One Mo atom was added into the host compound CeO_2. One Ce atom of Ce_4O_8 compound was replaced by Molybdenum (Mo) forming the supercell $Mo_{0.25}Ce_{0.75}O_2$. The calculated total energies are fitted to the Murnaghan equation of state (EOS) [14], so as to determine the ground state properties, such as equilibrium lattice constant a(Å) and bulk modulus B(GPa).The volume optimization was carried out for the compound $Mo_{0.25}Ce_{0.75}O_2$ and the volume optimization curve is shown in Fig. 1. This compound is stable in the magnetic (ferromagnetic) state. The equilibrium energies were observed after volume optimization and the lattice constants were calculated from these equilibrium energies are shown in Table 1. In the supercell doping of transition atoms are mainly responsible for causing changes in magnetic, electronic and structural properties of CeO_2.

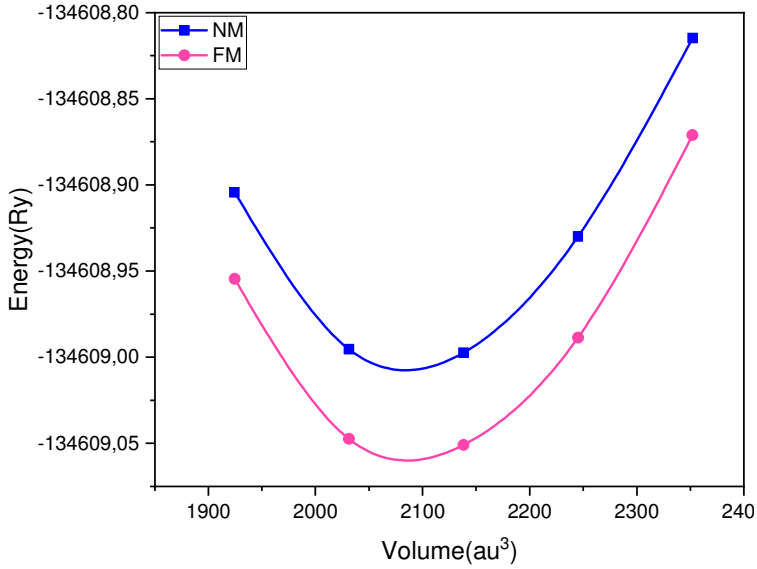


Fig.1. Volume optimization curve of $Ce_{0.75}Mo_{0.25}O_2$ in FM and NM phases.

Table.1.Calculated values of lattice constant a and Bulk modulus of Mo-doped CeO_2

compound	**Latticeparameter a(Å)**		**Bulkmodulus B(GPa)**
$Ce_{0.75}Mo_{0.25}O_2$	**NM**	**5.365**	**206.72**
	FM	**5.371**	**203.61**

.

3.2. Electronic properties:

The information of band structures and band gap of semiconductors materials is very important for evolution of efficient magneto-electronic devices. The electronic band structures of $Ce_{1-x}Mo_xO_2$ alloy at 25% concentration was studied by using WC-GGA scheme. For computing the self-consistent solution, the equilibrium lattice parameter is used. The band structure of the compound $Ce_{0.75}Mo_{0\cdot25}O_2$ predict a band gap in the both minority and majority channels (spin down and up) while exhibiting semiconductor characteristic. The band structures of the compound is shown in Fig. 2.It is evident from the band structures of the compound that the semiconductor direct band gaps at (M-M) are 0.702 eV and 2.16 eV for spin up and spin down respectively as depicted in Table 2.

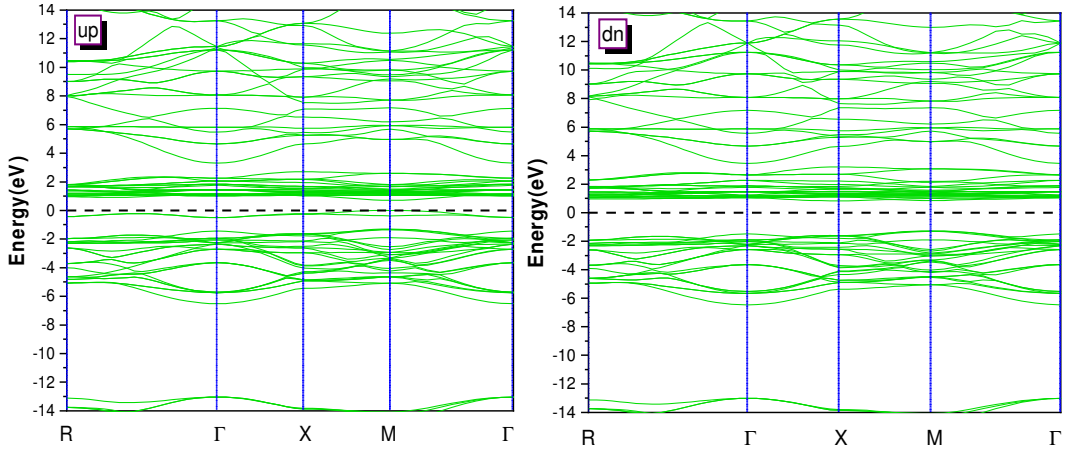


Fig.2.The band structures of Mo-doped CeO2 for spin up and spin down channels.

3.3. Magnetic properties:

As volume optimization curves define the compound $Ce_{1-x}Mo_xO_2$ (x=0.25) is stable in the ferromagnetic phase because this compose minimum energy in this phase. The total magnetic moment of $Ce_{1-x}Mo_xO_2$ (x = 25%) and atomic magnetic moment of Ce, Mo and O are represented in Table .2. The doped 4d transition metal atom have a great influence on creating the magnetic moment in the host compound CeO_2. The maximum magnetization is arising from Mo site while the minimum magnetization originates from weak hybridization between non-magnetic O-2p and the Ce-4f state. Due to these valence electrons, the doped compound show the semi-conductor property. So, the impurity atom Molybdenum (Mo) is foretelling to have an effective role in bringing out the magnetic properties of the material.

Table.2.The calculated values of band gap (Eg(eV)),total magnetic moment and atom resolved (Mce,MMo,Mo)of Mo-doped CeO2 compound.

Gap(eV)		**M_{tot}**	**M_{Ce}**	**M_{Mo}**	**M_O**
Up	**Down**	**1.999**	**0.04925**	**1.4611**	**0.00551**
0.702	**2.16**				

4. Conclusion:

The Mo-doped CeO_2 structural, electronic and magnetic properties were analyzed by DFT as implemented in Wien2k code. The most remarkable in this study is the following:
From spin-polarized electronic band structure, we found that the resultant compound has a semiconductor nature in both spins with direct band gap.
In structural properties, the stability of the compound is in the ferromagnetic phase.
The magnetic moment occurs in this compound is due to the doping of Mo atom with total magnetic moment around 1.999 μB.
These results imply that $Ce_{1-x}Mo_xO_2$ (x=0.25) system seem to be a good candidate for spintronic applications.

Reference :

[1] **Y. Al-Douri, M. Gharaibeh , B.A. Albiss , Ali H. Reshak** , Micro Nano Lett. 7 (2012) 867.

[2] **H.Inaba, H.Tagawa**, Solid State Ion. 83 (1996).

[3] **A. Thurber, K. M. Reddy, A. Punnoose,** J. Appl.Phys. 101, 09N506 (2007).

[4]**S. K. Sharma, M. Knobel, C. T. Meneses, S. Kumar, Y. J. Kim, B. H. Koo, C. G. Lee, D. K. Shukla, and R. Kumar**, J. Korean Phys. Soc. 55, 1018 (2009).

[5]**Q.-Y. Wen, H.-W. Zhang, and Q.-H. Yang**, J. Appl. Phys. 107, 09C307 (2010).

[6]**M. S. Seehra, S. Suri, and V. Singh,** J. Appl. Phys. 111, 07B516 (2012)

[7] **P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas**, Phys. Rev. 136 (1964) 864–871

[8]**P.Blaha,K.Schwarz,G.K.H.Madsen,D.Kvasnicka,J.Luitz,R.Laskowski,F.Tran, L.D.Marks,** 2018ISBN3-9501031-1-2.

[9]**P.Blaha,K.Schwarz,P.Sorantin,S.K.Trickey**,Comput.Phys.Commun.59(1990) 339.

[10] **Z. Wu and R. E. Cohen.** Rev. B 73, 235116 (2006).

[11] **Monkhorst H.J., & Pack, J.D**. (1976). Physical Review B, 13, 5188

[12] **P.Blochl,O.Jepsen,O.K.Andersen,**Phys.Rev.B49(1994)16223.

[13] Murnaghan, F.D., Proc. Natl. Acad. Sci., 30 (1944) 244.

Algerian Journal of Engineering Architecture and Urbanism Vol. 5 Nr. 5 2021
ISSN: 2588-1760

Evaluation of antibacterial activitiy of five species of *Centaurea* (*C. dimorpha, C. napifolia, C. fragilis, C. solstitialis* and *C. papposa*) from Algeria

Zine El Abidine ABABSA

Université Larbi BEN M'HIDI d'oum el bouaghi, Faculté des sciences exactes et de la nature et de la vie, département des sciences des matières.Unité de Valorisation des Ressources Naturelles, Molécules Bioactives et Analyses Physico-Chimiques et Biologiques, Université de Constantine1, Facultés des Sciences Exactes, Département de Chimie

Nabila SOUILAH

Unité de Valorisation des Ressources Naturelles, Molécules Bioactives et Analyses Physico-Chimiques et Biologiques, Université de Constantine1, Facultés des Sciences Exactes, Département de Chimie. Département des Sciences Agronomiques, Faculté des Sciences, Université de Skikda, Skikda, Algérie.

Ines BELLIL

Laboratoire de Génétique Biochimie et Biotechnologies Végétales, Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie, Université Frères Mentouri Constantine 1,25000 Constantine, Algeria.

Abstract:

The antibacterial activity of extracts from five *Centaurea* species (*C. dimorpha, C. napifolia, C. fragilis, C. solstitialis* and *C. Papposa)* was investigated in this study. The agar diffusion method was used to assess antibacterial activity against six bacterial strains (*Bacillus subtilis* ATCC6633, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC27853, *Escherichia coli* ATTC 25922, *Proteus vulgaris* ATTC29905, *Morganella Morganii* ATTC25830, *Citrobacter Freundii* ATTC8090). According to the findings, antibacterial activity varies depending on the bacterial strain and the plant extract. With the initial concentration of the extract, *Centaurea napifolia* has stronger antibacterial efficacy against *E. coli, P. aeruginosa, M. morganii*, and *P. vulgaris*. The maximum concentration of methanolic extract from *C. fragilis* inhibited the growth of *C. freundii* and *P.aeruginosa*, whereas the greatest concentrations of methanolic extract from *C. papposa* and *C. solstitialis* inhibited the growth of *E.coli* and *P. vulgaris* strains, respectively. The antibacterial activity is attributable mostly to the abundance of secondary metabolites in these plants. These findings might support the use of *Centaurea* species in the treatment of some bacterial diseases, as well as the possibility that its secondary metabolites might be used for medicinal purposes, particularly antibacterial ones.

Key words: Antibacterial activity, secondary metabolites, *Centaurea* species

1. Introduction

The genus of *Centaurea* comprises between 400 and 700 species (Dittrich 1977, Bremer 1994, Wagenitz and Hellwig 1996), making it the fourth largest genus in the family. *Centaurea* is a medical herb from Asteraceae family, and 45 species of it are available in Algeria (Mabberley, 1987; Quezel and Santa, 1963).

Centaurea species are known for their antidiabetic, antidiarrhetic, anti-rheumatic, anti-inflammatory, colagog, choleretic, digestive, stomachic, diuretic, menstrual, astringent, hypotensive, antipyretic, sitotoxic, antibacterial effects by public medicals, and are used single or mixed (Kaıj-A-Kamb *et al*., 1992; Farrag *et al*., 1993; Barrero *et al.,* 1997; Gürkan *et al*., 1998 and Orallo *et al.,* 1998).

The constituents of Centaurea are mainly terpenoids, flavonoids, acetylenic compounds and lignans (Bruno *et al*., 2003; Arif *et al.,* 2004). Medicinal properties of *Centaurea* species are probably due to the presence of a bitter crystalline unsaturated lactones (Kurian and Sankar, 2007).

Centaurea spp. are well-known for their bioactive secondary metabolites with antimicrobial potential against Gram-positive, Gram-negative, and multidrug-resistant (MDR) bacteria (Özçelik *et al*., 2009; Abad *et al*., 2013; Grienke *et al*., 2018).

In the present study, our objective is to report antibacterial activities of five species of *Centaurea* (*C. dimorpha, C. napifolia, C. fragilis, C. solstitialis* and *C. papposa*) against isolated strains of Gram-negative bacteria (*Eschericia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Citrobacter freundii, Morganella morganii and Proteus vulgaris*) and Gram-positive bacteria (*Bacillus subtilis*).

2. Materials and methods

2.1.Chemicals and reagents

Methanol, Mueller-Hinton agar, dimethylsulfoxyde (DMSO), clindamycin (CD), ciprofloxacin (CIP), erythromycin (E), pipemicide (PI), chloramphenicol (C), amikacin (AK), piperacillin (PRL) were purchased from Sigma (St. Louis, MO, USA).

2.2.Plant material and extraction method

A sample of the aerial part of five species of *Centaurea* (*C. dimorpha, C. napifolia, C. fragilis, C. solstitialis* and *C. papposa*) were collected in full bloom from different region of Algeria in May and Jun 2018 (Table 1). The four species of *C. dimorpha, C. napifolia, C. fragilis* and *C. solstitialis* were identified by Dr. Nabila SOUILAH, Lecturer at the faculty of Sciences, 20 Août 1955 Skikda University (Algeria), while the *C. papposa* was identified by Dr. Tarek HAMEL, Lecturer at the faculty of Sciences, University of Annaba (Algeria). A references specimens were deposited in the herbarium of the laboratory (Table 1).

Table 1. The five species of *Centaurea*

Species	Origin	Weight of crude extract (mg)	Herbarium code
Centaurea dimorpha	Boussada	2.84 mg	CDlabo020
Centaurea napifolia	El Kala	3.15 mg	CNlabo021
Centaurea fragilis	El Kala	2.67 mg	CSlabo022
Centaurea solstitialis	Boussada	3.06 mg	CSlabo023
Centaurea papposa	Annaba	2.04 mg	CPlabo024

The aerial part of each species (100 g) was dried in the shade at room temperature, cut into small pieces and macerated in a mixture of methanol/water (80/20, *v/v*) at a ratio of 1:10 (*w/v*) for 24 h with a constant stirring speed of 200 rpm, at room temperature. The suspension was then filtered on whatman paper. The extraction is repeated three times till exhaustion, then the solvent was evaporated at 40 °C using Rota Vapor. The weight of the crude extract of each species was calculated (Table 1). Dried fractions were dissolved in methanol and kept at a temperature of 4 °C for further analysis.

2.3.Antibacterial activity

The antibacterial assay was carried out according to the (Biondi *et al*., 1993) method, with minor modifications, using disc diffusion, against six human pathogenic bacteria strains including Gram positive: *Bacillus subtilis* (ATCC 6633) and gram negative: *Echerichia coli* (ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* (ATCC 27853), *Morganella morganii* (ATCC 25830), *Citrobacter freundii* (ATTC 8090) as well as *Proteus vulgaris* (ATCC 29905), obtained from Pasteur institute, Algiers, Algeria.

The bacterial strains were first cultured on nutrient agar and were incubated at 37°C for 24 hours. Bacterial suspensions were spread on the surface of Mueller-Hinton agar plates. The sterile filter papers discs (6 mm in diameter) were soaked with 10µl of methanolic/water extract of the different species for the following concentrations (mg/ml) (100, 50, 25, 12.5, 6.25, 3.125, 1.562 W/V in DMSO). The discs were placed on the inoculated agar medium, kept at 4°C for 1h, and incubated at 37°C for 24h. The antibacterial activity was determined by measuring the inhibition zone surrounding the discs. Each experiment was done in triplicate. The negative control was DMSO and CD: clindamycin (2µg/disc), CIP: ciprofloxacin (5µg/disc), E: erythromycin (15µg/disc), PI: pipemicide (20µg/disc), C: chloramphenicol (30µg/disc), AK: amikacin (30µg/disc) and PRL: piperacillin (100µg/disc) discs were used as positive controls.

3. Results

Methanolic/water extract was investigated to evaluate the antibacterial activity against pathogenic bacterial strains using disc diffusion method. The results of antibacterial activity obtained for the crude methanolic/water extract from the different species of the genus *Centaurea* by the agar diffusion method are shown in Table 2. Overall, the antibacterial activity of the tested samples was noticeable more effective against the growth of Gram-negative bacteria strains compared to the Gram-positive bacteria strain for all the plants.

In the present study, the highest concentration (100 mg/ml) of the methanolic/water extract from *C. napifolia* was active inhibiting the growth of *E. coli*, *P. aeruginosa*, *M. morganii* and *P. vulgaris* with inhibition zone diameter ≥ 9mm. According to Ponce *et al.* (2003), bacteria strains are classified as sensitive (+) to the extract if the diameter is between 9mm and 14mm. The highest concentration of methanolic/water extract from *C. fragilis* was active against the growth of *C. freundii* and *P. aeruginosa*, the growth of the *E. coli* and *P. vulgaris* strains being also inhibited by a highest concentration of methanolic/water extract from *C. papposa* and *C. solstitialis*, respectively. No further relevant results were observed concerning the antimicrobial effect of the methanolic/water extract from *C. dimorpha* against Gram-negative bacteria strains. All the strains showed a resistance to the extract where the diameters of inhibition zones were ≤ 8. According to Ponce *et al.* (2003),

the bacteria are classified as non-sensitive or resistant (-) to the extract if the diameter is less than 8 mm. No relevant results were obtained for the concentrations of 50 and 25 mg/ml.

Regarding to the antibacterial activity against Gram-positive bacteria strain, results showed a weak antibacterial activity of all methanolic/water extracts from the different species of the genus *Centaurea*. The growth inhibition zones were ≤ 8 mm.

Table 2. Antibacterial activity of crude methanolic/water extract from different species of the *Centaurea* genus

Methanolic/water extracts [10µl/disc]		Tested microorganisms					
		Gram-positive bacteria	Gram-negative bacteria				
		B. subtilis (ATTC 6633)	*C. freundii (ATTC 8090)*	*E. Coli (ATTC25922)*	*P. aeruginosa (ATTC27853)*	*M. morganii (ATTC25830)*	*P. vulgaris (ATTC25922)*
		Growth inhibition zone (mm)					
C. napifolia	100[a]	8	8	10.3	9.8	9 33	9
	50[a]	7.3	7	9	8	7.8	8
	25[a]	7	6.6	7.8	7,3	7	7.3
C. fragilis	100[a]	8	9	8.6	9	8.6	8
	50[a]	7.33	8	7.6	7.6	8	7.3
	25[a]	7	7.3	7	7	7	7
C. papposa	100[a]	8	7.6	9	7.6	8	7.6
	50[a]	7	7.3	7.6	7	7.3	7
	25[a]	6.5	7	7	7	7	7
C. solstitialis	100[a]	7.8	8.33	8.6	8	8.6	9
	50[a]	7.6	7.3	7.6	7	7.6	7.7
	25[a]	7	7.3	7	7	7	7
C. dimorpha	100[a]	8	8	8	7.3	7.4	7.6
	50[a]	7.33	7	7.3	7	7	7.3
	25[a]	7	7.3	7	7	7	7
Antibiotics	CD[b]	na	-	-	-	-	-
	CIP[b]	27	-	-	30	-	-
	E[b]	na	na	na	-	-	-
	PI[b]	-	-	18	-	na	na
	C[b]	-	23	-	-	-	25
	AK[b]	-	23	28	24	27	-
	PRL[b]	-	-	na	na	na	na

na: not active; (-) not tested.
[a]Tested at mg/ml.
[b]Antibiotics: CD: clindamycin (2µg/ml), CIP: ciprofloxacin (5µg/ml), E: erythromycin (15µg/ml), Pi: pipemicide (20 µg/ml), C: chloramphenicol (30 µg /ml), AK: amikacin (30 µg/ml) and PRL: piperacillin (100 µg /ml).

4. Discussion

Agar diffusion techniques have been widely used to assay antimicrobial activity of plant extracts (Perez *et al.*, 1990 ; Rojas *et al.*, 2006 ; Das *et al.*, 2010). In the present study, the use of this technique was useful to perform a screening study of the samples evaluating their antibacterial potential.

It has been reported that polyphenols and flavonoids have an antimicrobial activity (Shan *et al.*, 2007). Many researchers suggested that antibacterial effect of plant extracts resulted of the interaction of this extract with strains cell proteins lead to cell death (Mostafa *et al.*, 2018). The potential biological activities of this extract might be the result of the synergistic effect of the major flavonoids found in high amounts and the interactions between them due to their structure.

13-Acetylsolstitialin A, a sesquiterpens lactone isolated from the aerial parts of *C. solstitialis* L. ssp. *solstitialis*, displayed remarkable anti-bacterial activity against isolated strains of *Enterococcus faecalis* (ATCC 29212) at 1 mg/ml concentration, which was close to the concentrations of ampicillin (Özçelik *et al.*, 2009).

The methanol extracts *C. solsitialis* ssp. *solsitialis* showed anti-bacterial effect against four bacteria (*Escherichia coli* ATCC 25922, *Bacillus cereus* ATCC 14579, *Salmonella enteritidis* ATCC 13076, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923) using microdillution technique (Tekeli *et al.*, 2011).

5. Conclusion

Plant-derived natural compounds offer a wide range of applications in industry, food, cosmetics, and pharmaceuticals. Among these compounds, we find a large number of secondary metabolites, which have been shown to be particularly useful in therapy. The antibacterial activity of the extracts of the plants studied belonging to the Asteraceae family and the *Centaurea* genus was evaluated at different concentrations against the bacterial strains tested with the goal of discovering novel natural antibiotics, and it was found that the extracts of the plants analyzed had a more or less substantial inhibitory effect depending on the plant. The current study's findings give a general overview of the antibacterial potential of these plants' extracts.

Ethics approval and consent to participate

Not applicable.

Human and animal rights

No animals or humans were used in this research.

Conflict of interest

All authors declare no conflicts of interest.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Department of Chemistry and the Laboratory of Genetics, Biochemistry, and Plant Biotechnologies at the Faculty of Natural and Life Sciences at the University of Frères Mentouri Constantine 1, Algeria for their assistance in carrying out this research. The authors would like to express their gratitude to the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research, as well as the General Directorate of Scientific Research and Technological Development, Algeria.

Références

A.G. Ponce, R. Fritz, CE Del Valle, S.I. Roura., 2003. Antimicrobial activity of essential oils on native microbial population of organic Swiss Chard. LWT- Food Science and Technology 36(7):679-684

Abad MJ, Bedoya LM, Bermejo P., 2013. Essential oils from the Asteraceae family active against multidrug-resistant bacteria. In: Rai M, Kon K, editors. Fighting Multidrug Resistance with Herbal Extracts, Essential Oils and Their Components. United States: Academic Press; 2013. p. 205–21

Arif, R., Küpeli, E. and Ergun, F., 2004. The biological activity of *Centaurea* L. species. G.U. Journal of Science, 17(4), 149-164 (2004).

Barrero, A.F., Herrador, M.M, Arteaga, P., Cabrera, E., Rodriguez-Garcia, I., Garcia-Moreno, M., Gravalos, D.G., 1997. Cytotoxic Activity of Flavonoids from *Carthamus arborescens*, *Ononis natrix* ssp. *ramosissima* and *Centaurea malacitana*. Fitoterapia, 68(3): 281-283 (1997).

Biondi, D., Cianci, P., Gerad, C., Rubertof, G., 1993. Antimicrobial activity and chemical composition of essential oils from *Sicilian aromatic* plants. Flavour Frag. J.8, 331–337.

Bremer K., 1994. Asteraceae, Cladistics and classification. Timber Press, Portland.

Bruno, M., Rosselli, S., Maggio, A., Raccuglia, R.A., Napolitano, F., Senatore, F., 2003. Antibacterial evaluation of cnicin and some natural and semisynthetic analogues. Planta Med., 69, 277-281 (2003).

Das, K., Tiwari, R.K.S., Shrivastava, D.K., 2010. Techniques for evaluation of medici nal plant products as antimicrobial agent: current methods and future trends. Journal of Medicinal Plants Research 4, 104–111.

Dittrich M.,1977. Cynareae - systematic review. In: Heywood V. H., Harborne J. B., Turner B. L. (eds.) The Biology and Chemistry of Compositae. Oriole, New York, pp. 999-1015.

Farrag, N.M., Abd El Aziz, E.M., El-Domiaty, M.M, El Shafea, A.M., 1993. Phytochemical Investigation of *Centaurea araneosa* Growing in Egypt. Zag. J. Pharm. Sci., 2(1): 29-45 (1993).

Grienke U, Radić Brkanac S, Vujčić V, Urban E, Ivanković S, Stojković R, Rollinger JM, Kralj J, Brozovic A, Radić Stojković M., 2018. Biological activity of flavonoids and rare sesquiterpene lactones isolated from *Centaurea ragusina* L. Front Pharmacol. 2018; 9:972. https://doi.org/10.3389/fphar.2018.00972.

Gürkan, E., Sarıoğlu, İ., Öksüz, S., 1998. Cytotoxicity Assay of Some Plants From Asteraceae, Fitoterapia, 69(1): 81-82 (1998).

Kaıj-A-Kamb, M., Amoros, M., Girre, L., 1992. Chemical and Biological Activity of the Genus *Centaurea*. Pharm. Acta. Helv., 67(7): 178-188 (1992).

Kurian, A., Sankar, A., 2007. Medicinal plants. Horticulture Science Series, New India publishing, New Delhi

Mabberley D.J., 1987. The Plant Book, Cambridge University Press.

Mostafa, A.A., Al-Askar, A.A., Almaary, K.S., Dawoud, T.M., Sholkamy, E.N., Bakri, M. M., 2018. Antimicrobial activity of some plant extracts against bacterial strains causing food poisoning diseases. Saudi J. BiolSci. 25, 361–366.

Orallo, F., Lamela, M., Camina, M., Uriatre, E., Calleja, M., 1998. Preliminary Study of the Potential Vasodilator Effects on Rat Aorta of *Centaurein* and *Centaureidin*, Two Flavonoids from *Centaurea corcubionensis*. Planta Med., 64(2): 116-119 (1998).

Özçelik B, Gürbüz I, Karaoglu T, Yeşilada E., 2009. Antiviral and antimicrobial activities of three sesquiterpene lactones from *Centaurea solstitialis* L. ssp. solstitialis. Microbiol Res. 2009;164:545–52. https://doi.org/10.1016/j.micres. 2007.05.006.

Perez, C., Pauli, M., Bazevque, P., 1990. An antibiotic assay by the agar well diffusion method. Acta Biologia Y Medicina Experimentales 15, 113–115.

Quezel, P. and Santa, S., 1963. Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales. Tome I, C.N.R.S. Paris.

Rojas, J.J., Ochoa, V.J., Ocampo, S.A., Mu˜ noz, J.F., 2006. Screening for antimicrobial activity of ten medicinal plants used in Colombian folkloric medicine: a possible alternative in the treatment of non-nosocomial infections. BMC Complementary and Alternative Medicine 6, 2.

Shan, B., Cai, Y.Z., John, D., Brooks, B., Corke, H., 2007. The *in vitro* antibacterial activity of dietary spice and medicinal herb extracts. Int. J. Food Microbiol. 117, 112–119.

Tekeli, Y., Zengin, G., Aktumsek, A., Sezgin, M., Torlak, E., 2011. Antibacterial activities of extracts from twelve *Centaurea* species from Turkey. Arch. Biol. Sci. 63, 685–690.

Wagenitz G., Hellwig F. H., 1996. Evolution of characters and phylogeny of the *Centaureinae*. In: Hind D. J. N., Beentje H. G. (eds.) Compositae: Systematics. Proceedings of the International Compositae Conference, Kew, 1996. Royal Botanical Gardens, Kew, pp. 491-510.