

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A. MIRA - Béjaïa

Faculté des Sciences Exactes



جامعة بجاية  
Tasdawit n Bgayet  
Université de Béjaïa

## Mémoire de Master

Présenté par :

- Bourouina Tinhinane
- Mehah Sadifa

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie Analytique*

**Thème :**

***CONTRÔLE QUALITÉ ET ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES DES BOUES  
DU CARBURANT GAZOLE***

Soutenu le :03/07/2019

Devant le jury composé de :

Nom & Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Issadi	Chimie Analytique	Président
Ait ahmed Nadia	Chimie Analytique	Examineur
Boukeroui Abdelhamid	Chimie Analytique	Encadreur

**2018-2019**

# REMERCIEMENTS

Au nom d'Allah le plus grand, merci lui revient de nous avoir aidé toute au long de ce mémoire.

On tient à remercier, Mr ZIRIRI ainsi que Mme RABOUHI, d'avoir accepté notre stage au sein de leur laboratoire.

On remercie notre promoteur BOUKERROUI pour avoir accepté de nous encadrer.

On remercie tous les employés du laboratoire Naftale ainsi ceux du laboratoire du centre de recherche et développement pour leur aide et leur conseils.

On tient à remercier, Mr BENSADI

On tient également à remercier les membres du jury qui ont pris la peine d'examiner ce travail.

## Dédicaces

*A ma très chère maman,*

*Quoi que je fasse et quoi que je dise, je ne saurai point te remercier comme il se doit. ton affection me couvre, ta bienveillance me guide et ta présence à mes côtés a toujours été ma source de force pour affronter la vie.*

*A mon très cher papa,*

*Tu as toujours été à mes côtés pour me soutenir et m'encourager.*

*Que se travaille traduit ma gratitude et mon affection à toi qui est le meilleur papa au monde*

*A mon très cher frère **LOUCIF** qui est toujours là pour moi, à mes chères sœurs **KAHINAET** **KARIMA** et leurs maris et enfants, à ma petite sœur adoré **MASSILVA**.*

*A tous ceux que j'aime*

*Merci !*



**TINHINANE**

# Dédicaces

*Je dédie ce mémoire...*

*A mon très cher Père, je te remercie pour tous tes sacrifices, c'est grâce à toi que j'ai atteint mon objectif*

*A ma Mère, c'est de toi que j'ai hérité la soif du savoir,*

*A ma très chère sœur Salima la prunelle de mes yeux, la douce, au cœur si grand ainsi qu'à son mari*

*A mon très cher frère Loucif*

*A mon très cher fiancé Mahmoud sans tes sacrifices, ton soutien moral et matériel ta gentillesse sans égal et tes encouragements ce travail n'aurait vu le jour, Merci d'être toujours à mes côtés dans mes moments les plus difficiles et je le dédie également à toute ma belle Famille*

*A mon cher oncle Abdelhak tu as toujours été présent durant tout mon parcours tu m'as si aidé avec ton nombreux conseils, et ton affection et ton soutien m'ont été d'un grand secours au long ma vie professionnelle et personnelle et je le dédie également à toute sa Famille*

*A mes chères amies Sorya ,Katya ,Zahra ,Asma*



SADIFA

## Résumé

Le présent travail comporte un ensemble d'analyse de routine faite au niveau de l'entreprise Naftal de Bejaia, sur le carburant gazole pour déterminer ses caractéristiques comme la densité, la TVR, la corrosion, le point éclair, le point d'écoulement, l'indice de cétane, la viscosité, la couleur, la teneur en eau, la teneur en soufre et la distillation ASTM de façon à contrôler la qualité de ce dernier le déclarer conforme aux normes des produit de raffinage du pétrole pour ensuite procéder à sa distribution et sa commercialisation. Les produits pétroliers, lors de leur stockage dans des bacs produisent des boues toxiques qui ne reçoivent aucun traitement de valorisation avant leur mise en stockage, pour protéger l'environnement. L'objectif de ce travail, consiste dans une deuxième partie à réaliser et effectuer des analyses des résidus du gazole, tels que la lixiviation, la DCO, la DBO<sub>5</sub>, la DRX, l'ICP-OES. Ces paramètres permettent de connaître les constituants chimiques de la boue formée lors du stockage et leurs impacts sur l'environnement pour pouvoir envisager un mode de traitement convenable.

# Sommaire

LISTE DES ABREVIATIONS.....	VII
LISTE DES TABLEAUX.....	VIII
LISTE DES FIGURES.....	IX
INTRODUCTION GENERALE .....	1

## Chapitre I: Généralités sur le pétrole et ses résidus

I – 1-LES HYDROCARBURES.....	3
I-1-1-DEFINITION DES HYDROCARBURES PETROLIERS :.....	3
I-1-2-COMPOSITION ET FAMILLES D'HYDROCARBURES : .....	3
I-1-2-1-HYDROCARBURES SATUREES : .....	4
I-1-2-1-1- N-ALCANES:.....	4
I-1-2-1-2- CYCLOALCANES: .....	4
I-1-2-2- HYDROCARBURES NON SATUREES.....	5
I-1-2-2-1-LES HYDROCARBURES AROMATIQUES .....	5
I-1-2-2-2-OLEFINES.....	6
I-2- DEFINITION DU PETROLE BRUT .....	6
I-2-1-COMPOSITION DU PETROLE BRUT.....	7
I-2-1-1-COMPOSES SOUFRES .....	7
I-2-1-2-COMPOSES AZOTES.....	7
I-2-1-3- COMPOSES OXYGENES : .....	8
I-2-1-4-COMPOSES METALLIQUES .....	9
I-3-RAFFINAGE DU PETROLE .....	10
I.3.1. DEFINITION.....	10
I-4-CARBURANT GAZOLE .....	12
I-4-1-DEFINITION: .....	12
I-4-2-MOTEUR DIESEL .....	12
I-5-RESIDUS GAZOLE .....	13
I-5-1-DEFINITION : .....	13
I-5-2-ORIGINE : .....	13
I-6-L'IMPACTE DES RESIDUS SUR L'ENVIRONNEMENT ET LA SANTE .....	14

## Chapitre II: Matériels et méthodes d'analyses

II-1-ASPECT VISUEL : SELON D4176-04 .....	19
II-2-DENSITE A 15 °C.....	19
II-3-DISTILLATION ASTM.....	20

II -4-INDICE DE CETANE .....	22
II -5-VISCOSITE CINEMATIQUE A 20°C .....	22
II -6-POINT D'ECOULEMENT ASTM D97 .....	24
II -7-LE POINT ECLAIR EN VASE CLOS PENSKY MARTIN .....	26
II -8-COULEUR.....	27
II-9-TENEUR EN EAU : SELON LA NA 421 .....	29
II-10-LA TENEUR EN SOUFRE : SELON LA NORME NA 2810 .....	30
II-11- LIXIVIATION: SELON LA NORME EN 12457-2 2002 .....	31
II-12 : DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE (DCO).....	33
II-13- DEMANDE BIOCHIMIQUE EN OXYGENE (DBO5) PAR LA METHODE DIFFERENCE DE PRESSION .....	35
II-14-DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).....	37
II-15-MINERALISATION PAR MICRO-ONDE.....	41
II-16- SPECTROSCOPIE D'EMISSION OPTIQUE AVEC PLASMA INDUIT PAR HAUTE FREQUENCE (ICP-OES) .....	42

### **Chapitre III: Résultats et discussions**

III-1-RESULTATS D'ANALYSE DU GAZOLE.....	45
III-1-1-DENSITE A 15 °C .....	45
III-1-2- DISTILLATION ASTM.....	45
III-1-3- INDICE DE CETANE .....	46
III-1-4-VISCOSITE CINEMATIQUE A 20°C .....	47
III-1-5-POINT D'ECOULEMENT .....	47
III-1-6- POINT ECLAIR EN VASE CLOS .....	48
III-1-7-COULEUR.....	48
III-1-8-TENEUR EN EAU .....	48
III-1-9-TENEUR EN SOUFRE .....	49
III-2-RESULTATS D'ANALYSE DES RESIDUS DU GAZOLE.....	49
III -2-1- LIXIVIATION .....	49
III -2-2-DEMANDE CHIMIQUE EN OXYGENE(DCO).....	50
III-2-4-DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX) :	50
III-2-5-MINERALISATION PAR MICRO-ONDE.....	53
III-2-6- SPECTROSCOPIE D'EMISSION OPTIQUE AVEC PLASMA INDUIT PAR HAUTE FREQUENCE (ICP-OES) .....	53
CONCLUSION .....	56

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

ANNEXES

## Liste des abréviations

**NAFTAL** : Entreprise Nationale de commercialisation et de distribution des produits pétroliers.

**ASTM International**: American Society for Testing and Materials International.

**NA** : Norme Algérienne.

**d<sup>15</sup>** : La densité à 15 °C.

**PI** : Point Initial.

**PF** : Point Final.

**P** : Perte.

**R** : Résidu.

**TVR** : La Tension de Vapeur Reid.

**Cst** : Centistokes.

**PEC** : Point d'Écoulement.

**IC** : Indice de Cétane.

**PE** : Point Eclair.

**Téb** : Température d'ébullition. .

**TND** : Trace Non Dosable.

**ICP-OES** : Spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence

## LISTE DES TABLEAUX

<b>N°</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I-1</b>	Constantes physico-chimiques de quelques aromatiques	5
<b>I-2</b>	Exemple de quelques oléfines	6
<b>III-1</b>	Représentant les différents points d'ébullition d'un échantillon gazole en fonction de la température d'ébullition	46
<b>III-2</b>	Régions d'apparition du carbonate de fer $\text{FeCO}_3$	52
<b>III-3</b>	Régions d'apparition d'oxyhydroxyde de fer(III)	52
<b>III-4</b>	Régions d'apparition La Magnétite	53
<b>III-5</b>	Régions d'apparition du quartz	53
<b>III-6</b>	Eléments dosés par ICP d'une boue de gazole	54

## LISTE DES FIGURES

N°	Titre	Page
<b>I -1</b>	Classification générale des hydrocarbures	4
<b>I -2</b>	Schéma d'une molécule métallique	9
<b>I-3</b>	Représentation des produits raffinés	11
<b>II-1</b>	Appareillage de mesure de la distillation	21
<b>II-2</b>	Appareillage de mesure de la viscosité Cinématique	23
<b>II-3</b>	Graphe de l'appareil de point trouble et écoulement ASTM D 97 et ASTM D 2500	25
<b>II-4</b>	Appareil de mesure du point d'écoulement	26
<b>II-5</b>	Appareil de PENSKY MARTENS pour la mesure du point éclair	27
<b>II-6</b>	Appareillage de mesure de la couleur	28
<b>II-7</b>	Représentation de l'appareil d'analyseur de soufre	31
<b>II-8</b>	Agitateur à rouleaux tournant, Appareil GFL mode	32
<b>II-9</b>	Filtration du lixiviat	33
<b>II-10</b>	Spectrophotomètre HACH type DR/2010	34
<b>II-11</b>	Flacons d'échantillons en verre bruns de capacité 500 ml	36
<b>II-12</b>	commande de mesure de la DBO5	36
<b>II-13</b>	Diffractomètre DRX	39
<b>II-14</b>	Photo d'un porte échantillon	40
<b>II-15</b>	Tubes en Téflon : vessel made of TFMTM-PTEE	41
<b>II-16</b>	Appareil microonde	43
<b>II-17</b>	Appareil ICP-OES	43
<b>III-1</b>	Représentant les indices de Miller	51
<b>III-2</b>	Diffractogramme de l'échantillon boue du bac a gazole	51

## **Introduction générale**

### Introduction générale

Le pétrole est un combustible fossile dont la formation date d'environ 20 à 350 millions d'années. Appelé « huile » ou « pétrole brut », il provient de la décomposition de matière organique qui s'échelonne sur des dizaines de millions d'années [1].

Le pétrole reste la plus importante source d'énergie existante actuellement. En effet l'énergie pétrolière représente plus de 35% de l'énergie produite dans le monde, et 98% de cette dernière est utilisée dans les transports. En revanche il faut se rendre compte de ses impacts importants sur l'environnement. Malgré que l'énergie pétrolière soit indispensable à l'activité et au développement humain, son exploitation intensive devient dangereuse pour l'environnement.

La problématique traitée dans notre étude est celle de l'analyse des boues formées lors du stockage du gazole dans des bacs de grand volume, avant la livraison du produit au consommateur. Le dépôt durant des jours de grande quantité de gazole produit des déchets de boues. Et ce déchet toxique menace, par sa pollution, toutes les espèces de vie environnantes [2].

Pour les besoins de la réalisation de cette étude, notre mémoire est structuré en trois chapitres principaux :

- ❖ Le premier chapitre est consacré aux généralités sur le pétrole brut et ses résidus ;
- ❖ Le deuxième chapitre décrit les différentes méthodes d'analyses utilisées pour caractériser le carburant Gazole et ses résidus contenus dans les boues.
- ❖ Le troisième chapitre porte sur la description de l'ensemble des résultats obtenus sur les différents paramètres de caractérisation du carburant gazole et ses résidus et leurs discussions comparativement aux normes en vigueur.

# **CHAPITRE I**

## **GENERALITE SUR LE PETROLE ET SES RESIDUS**

## **I – 1-Les hydrocarbures**

### **I –1-1-Définition des hydrocarbures pétroliers :**

Les hydrocarbures constituent les éléments essentiels des pétroles ; leurs molécules ne contiennent que du carbone et de l'hydrogène ; elles se divisent en plusieurs familles chimiques selon leur structure, Toutes ces structures sont basées sur la tétravalence du carbone. Les enchaînements moléculaires carbone-carbone peuvent être :

- Soit réunis par une simple liaison (suffixe ANE)
- Soit par des liaisons multiples, entraînant des insaturations.
  - ❖ Double (suffixe ÈNE)
  - ❖ triples (suffixe YNE)

Entraînant des insaturations. Une même molécule peut comporter plusieurs liaisons multiples (pour deux doubles liaisons, suffixe diène) ; ces liaisons multiples sont dites conjuguées dans le cas où deux d'entre elles sont séparées par une simple liaison [3].

### **I –1-2-Composition et familles d'hydrocarbures :**

Comme dit précédemment, les hydrocarbures pétroliers contiennent principalement des molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène. Il s'agit d'alcane non cycliques (ou paraffines), des cyclo-alcane(ou naphènes), d'alcènes (ou oléfines) et d'hydrocarbures aromatiques .D'autres constituants mineurs sont également présents dans les hydrocarbures pétroliers, comme des métaux et des composés polaires qui contiennent de l'azote, du soufre ou de l'oxygène. Les molécules polaires de faible masse moléculaire sont appelées des résines, les plus lourdes étant regroupées sous l'appellation d'asphaltènes. La composition élémentaire des hydrocarbures pétroliers est présentée dans la figure ci dessous [4].

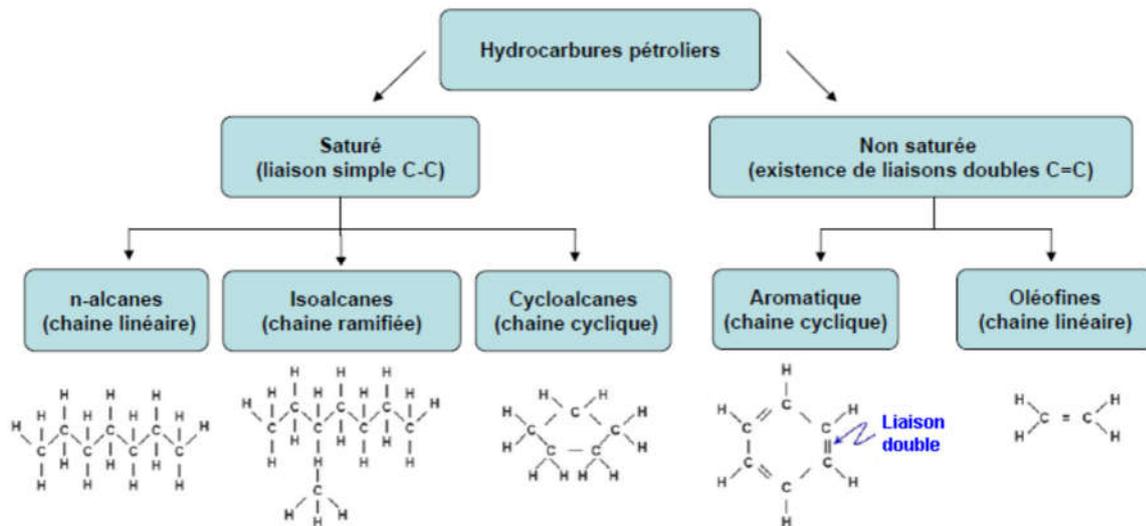


Figure I –1: Classification générale des hydrocarbures

### I -1-2-1-Hydrocarbures saturées :

Dans cette famille d'hydrocarbure toutes les liaisons c-c sont des liaisons simples, c'est-à-dire résultant de la mise en commun de deux électrons (-c : c-). On les appelle hydrocarbures saturés, car ils ne peuvent pas lier d'éléments supplémentaires à ceux qui constituent leur molécule [5].

#### I -1-2-1-1- n-alcanes:

Les paraffines (alcanes) ou hydrocarbures aliphatiques :

Les paraffines sont des hydrocarbures saturés qui peuvent avoir une chaîne linéaire (normale paraffine) ou ramifiée (iso-paraffine). La proportion des paraffines dans le pétrole brut varie selon son type. La formule générale des paraffines est :  $C_nH_{2n+2}$  [6].

#### I -1-2-1-2- Cycloalcanes:

Cycloalcanes (Les naphtènes) :

Ce sont des hydrocarbures saturés contenant un ou plusieurs cycles. Chaque cycle peut avoir une ou plusieurs chaînes latérales paraffiniques linéaires ou ramifiées. Dans les pétroles bruts, les cycles les plus fréquemment rencontrés sont ceux à 5 et 6 atomes de carbone. La formule générale des cyclanes comprenant un seul cycle est :  $C_nH_{2n}$ . Ceux à plusieurs cycles accolés :  $C_nH_{2n-2}$ [6].

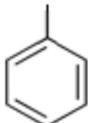
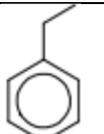
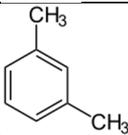
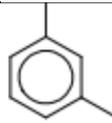
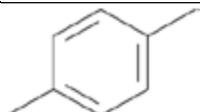
**I -1-2-2- Hydrocarbures non saturés :**

Dans lesquels une ou plusieurs liaisons c-c sont des liaisons multiples, c'est-à-dire résultent de la mise en commun de quatre ou six électrons, Ces composés ne sont pas saturés puisque, grâce aux électrons supplémentaires de leurs liaisons multiples, ils peuvent fixer certains éléments ; en particulier, par addition d'hydrogène ils peuvent se transformer en hydrocarbures saturés [5].

**I -1-2-2-1-Les hydrocarbures aromatiques :**

- **Les hydrocarbures aromatiques :** sont des hydrocarbures polyinsaturés présents en forte concentration dans les pétroles bruts. La présence dans leur structure d'au moins un cycle à trois doubles liaisons leur confère des propriétés remarquables. En effet, les premiers termes (benzène, toluène,...) sont des matières premières fondamentales pour la pétrochimie. Le motif élémentaire commun à ces hydrocarbures aromatiques est le cycle benzénique. Leur formule générale est : **C<sub>n</sub>H<sub>2n-6</sub>**[6].

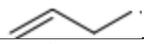
**Tableau I -1-:** Constantes physico-chimiques de quelques aromatiques [Wauquier, 1994]

Constituants	Formule globale	Formule semi Développée	Masse molaire (g/mol)	T <sub>éb</sub> (°C)	Densité
Benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		78.1	80.1	0.884
Toluène	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>		92.1	110.6	0.871
Ethylbenzène	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>		106.2	136.2	0.871
O-xylène	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>		106.2	144.4	0.884
M-xylène	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>		106.2	139.1	0.868
p-xylène	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>		106.2	138.4	0.865

**I -1-2-2-2-oléfines :**

Les oléfines, traditionnellement dénommées alcènes, sont des hydrocarbures aliphatiques insaturés possédant une double liaison carbone-carbone. Leur formule générale est  $C_nH_{2(n-d)}$  où  $d$  représente le nombre de double liaisons dans la molécule. On les appelle également hydrocarbures éthyléniques du nom du premier terme qui est l'éthylène,  $H_2C=CH_2$ . Comme les paraffines, les oléfines peuvent être structurées soit en chaîne linéaire, dénommées oléfines normales, soit en chaîne ramifiée, dénommées isooléfines. Les Oléfines ne se rencontrent pas ou très peu à l'état naturel dans les pétroles bruts de par l'importante réactivité des doubles liaisons. Par contre, lorsque le pétrole est soumis aux procédés de raffinage, surtout les procédés en absence d'hydrogène, ces molécules peuvent se former. Les oléfines ne possédant pas plus de quatre carbones, sont gazeux dans les conditions ordinaires. Les suivants sont liquides et leurs points d'ébullition augmentent avec la masse moléculaire. Les plus lourds sont solides. Les oléfines sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les autres hydrocarbures. Du point de vue chimique, les oléfines sont réactives. Ils donnent lieu à des réactions d'addition. Le Tableau I.4 donne quelques exemples de molécules oléfiniques rencontrées dans les coupes pétrolières.

**Tableau I –2:** Exemple de quelques oléfines [Whitson et Curtis, 1983].

Constituants	Formule globale	Formule développée	Masse Molaire(g/mol)	Téb (C °)	Densité
Propylène	$C_3H_6$		42,1	-47,7	0,523
Bntène-1	$C_4H_8$		56,1	6,3	0,601
Trans-butène2	$C_4H_8$		56,1	0,8	0,610

**I -2- Définition du pétrole brut :**

Le pétrole, que les Romains appelaient bitumen, doit son nom à deux mots latins «petra oleum » qui signifie «huile de pierre ». C'est une huile minérale naturelle combustible, sa couleur varie du vert au brun noir et il dégage une odeur caractéristique [Chitour, 1999], a une densité variant de 0,7 à 1,13 [Wuithier, 1965]. Il est formé d'une multitude de composés organiques, essentiellement des hydrocarbures. Il est piégé dans des formations géologiques particulières et est utilisé surtout comme source d'énergie [7].

### I -2-1-Composition du pétrole brut :

Par son origine et son mode de formation, le pétrole brut est un mélange extrêmement complexe de molécules où dominent les hydrocarbures, mais qui renferme aussi en petite quantité des composés soufrés, oxygénés, et azotés, la composition élémentaire des bruts se situe dans les limites suivantes : [8].

Carbone : de 84 % à 87 %.

Hydrogène : de 11 % à 14 %.

Azote : de 0 % à 1 %.

Oxygène : de 0 % à 1 %.

Soufre : de 0 % à 5 %.

Métaux : (Ni et V) < 1000 ppm.

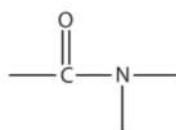
#### I -2-1-1-Composés soufrés :

Le soufre est l'hétéroélément le plus répandu dans les pétroles bruts. Sa concentration peut aller de 0,1 à 8% en poids ; cette teneur est d'ailleurs corrélée avec la densité du brut et donc sa qualité (léger ou lourd). Les composés soufrés présents dans les produits pétroliers appartiennent à différentes familles chimiques. Le soufre peut être présent sous forme inorganique : S élémentaire, Hydrogène sulfuré «H<sub>2</sub>S » , Oxysulfure de carbone COS ou intégré dans des molécules organiques. Dans les molécules organiques, le soufre peut être présent sous forme de trois structures différentes : thiols, sulfures et thiophènes [7].

#### I -2-1-2-Composés azotés :

Dans les pétroles bruts, l'azote se retrouve préférentiellement dans les fractions de point d'ébullition supérieur à 250°C et est particulièrement concentré dans les résines et les asphaltènes. On trouve l'azote sous forme : [7]

- D'amides soit saturées, soit aromatiques :



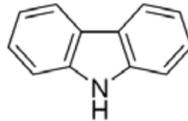
## Chapitre I Généralités sur le pétrole et ses résidus

- D'amines :



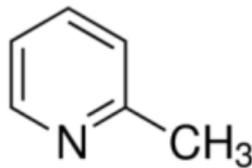
- De carbazoles, où un cycle azoté est condensé à un ou plusieurs cycles aromatiques (ces composés sont neutres).

Par exemple, le dibenzopyrrole :



- De pyridines (azote basique) : L'azote est incorporé dans un cycle hexagonal à trois doubles liaisons ; les produits de cette famille sont ceux qui peuvent donner un caractère basique aux produits pétroliers et être ainsi un poison des catalyseurs acides.

Exemple :

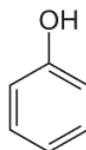


2 méthyl pyridine

### I-2-1-3- Composés oxygénés :

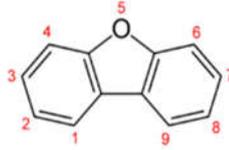
Les bruts contiennent généralement moins d'oxygène que de soufre. Bien que peu abondant, l'oxygène peut jouer un rôle non négligeable ; en particulier il est responsable de l'acidité des pétroles. On trouve l'oxygène dans : [7].

- Les phénols formés par la substitution d'un hydroxyle (OH) à un hydrogène d'un cycle aromatique :



- Les furanes et benzofuranes dans lesquels un cycle oxygéné est condensé à un ou plusieurs cycles aromatiques,

Exemples : dibenzofurane



- Les acides carboxyliques : R-COOH

R est un radical alkyl, un cycle aromatique ou un cycle saturé. Dans ce cas, il s'agit des acides naphthéniques, dans lesquels le groupe carboxyle est lié soit à un cyclopentane ou un cyclohexane, les acides naphthénique, abondants dans certains pétroles bruts, sont responsables des problèmes de corrosion.

- Les esters : R-COO-R' (R et R' radicaux alkyls ou aromatiques)

### I -2-1-4-Composés métalliques :

Dans les fractions les plus lourdes telles que les résines et les asphaltènes se trouvent des atomes métalliques comme le Nickel et le vanadium. Ils appartiennent, en partie à des molécules de la famille des porphyrines où le motif de base est constitué par un ensemble de quatre cycles pyrroliques, le métal étant au centre de cet ensemble sous la forme Ni<sup>++</sup> ou VO<sup>+</sup>. Bien qu'ils soient présents à très faibles teneurs, ils sont également des poisons pour les catalyseurs utilisés pour la conversion des coupes lourdes [7].

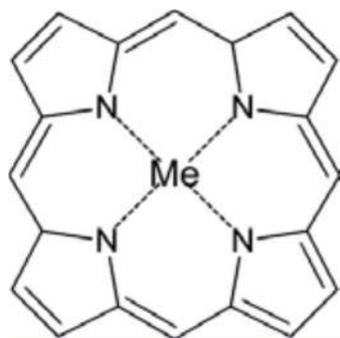


Figure I – 2-Schéma d'une molécule métallique

## **I -3-Raffinage du pétrole**

### **I.3.1. Définition :**

Le raffinage du pétrole est un procédé industriel qui permet de transformer le pétrole brut en différents produits finis tels que l'essence, le fioul lourd ou le naphta. Le pétrole brut est un mélange hétérogène d'hydrocarbures divers (molécules composées d'atomes de carbone et d'hydrogène), inutilisable en l'état. Ses composants doivent être séparés afin d'obtenir les produits finaux exploitables directement. On en distingue en général deux grands types :

Les produits énergétiques, tels que l'essence, le diesel (gazole) ou le fioul ; Les produits non-énergétiques, tels que les lubrifiants, le bitume et les naphas utilisés en pétrochimie [9].

La distillation du pétrole, exercée en raffinerie, permet de séparer ses différents composants par le facteur de différence de température

Dans une raffinerie, le pétrole est injecté à la base d'une tour de distillation atmosphérique d'environ 60 mètres de hauteur, et chauffé par le bas à environ 400°C. Les composants s'évaporent et montent progressivement les paliers dans la colonne, jusqu'à atteindre leur température minimale d'ébullition.

A ce stade, ils se condensent et sont recueillis au dernier palier auquel ils ont accédé.

Nous pouvons voir toutes les "coupes" du pétrole après distillation, selon leur température d'ébullition, de la plus basse en haut à la plus élevée en bas de la tour :

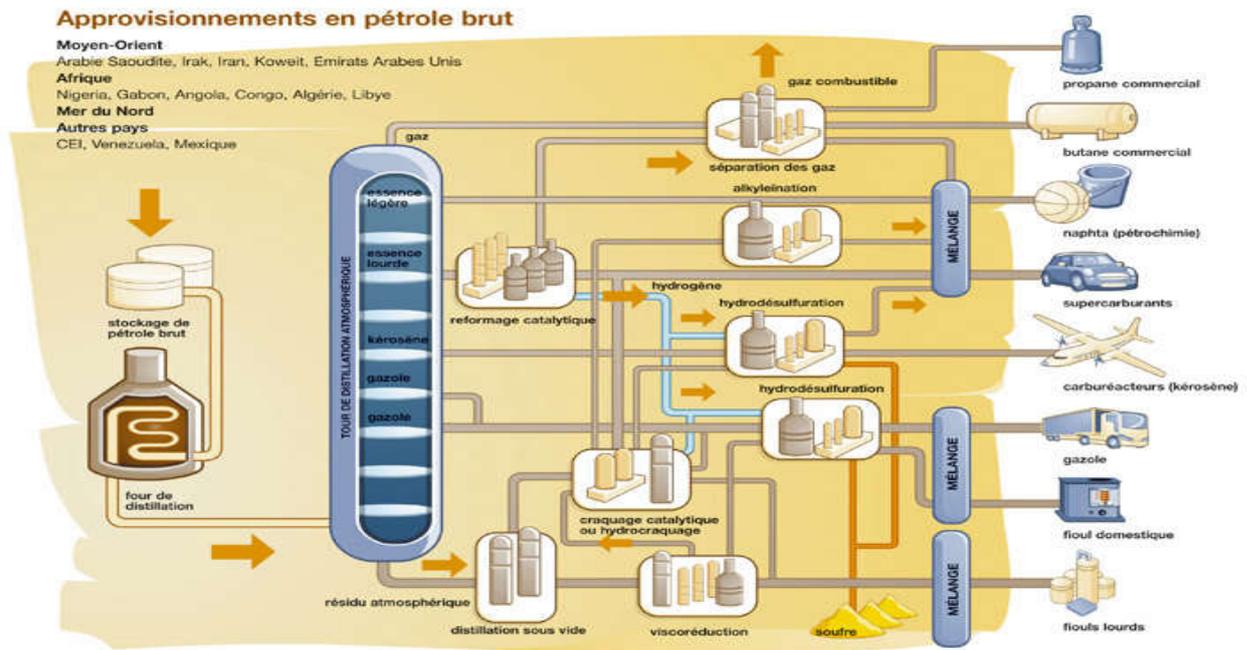


Figure I –3: Représentation des produits raffinés

Après cette distillation, les résidus sont soumis à une distillation sous-vide, qui en abaissant les températures d'ébullition, permet de séparer le fioul lourd, le fioul domestique et des restes de gazole. Certains hydrocarbures sont plus demandés que d'autres, comme les gaz, l'essence ou le gazole. Les raffineries, pour satisfaire la demande supérieure, procèdent souvent à une conversion des hydrocarbures, nommée craquage catalytique. Une partie des produits lourds est chauffée à 500°C, souvent en présence d'hydrogène (hydrocraquage), pour casser

Chacun des produits raffinés issus du pétrole brut trouve un usage spécifique :

- le gaz de pétrole liquéfié (GPL) est un carburant pour les véhicules à gaz ;
- les gaz butane et propane sont utilisés pour les besoins domestiques ;
- l'essence et le gazole alimentent les moteurs des véhicules automobiles ;
- le kérosène est employé comme carburant dans l'aviation ;
- le naphta est la principale matière première employée en pétrochimie ;
- le fioul domestique est un combustible de chauffage ;
- les huiles servent à fabriquer des lubrifiants ;
- le bitume est utilisé pour recouvrir les routes [10].

### I -4-Carburant Gazole

#### I -4-1-Définition :

Gazole appelé aussi carburant diesel ou mazout distillé est une huile lourde dont la température de distillation se situe entre 200° C et 380° C, mais qui donnent moins de 65% en volume de distillat à 250° C (y compris les pertes) et 85% ou davantage à 350 ° C. Leur point d'éclair est toujours supérieur à 50 °C et leur densité supérieure à 0,82. Les huiles lourdes obtenues par mélange sont classées dans la même catégorie que les gazoles à condition que leur viscosité cinématique ne dépasse pas 27,5 cst à 38°C. Sont compris dans cette rubrique les distillats moyens destinés à l'industrie pétrochimique. Les gazoles servent de carburant pour la combustion interne dans les moteurs diesel, de combustible dans les installations de chauffage telles que les chaudières, et d'additifs destinés à augmenter la luminosité de la flamme du gaz à l'eau. Ce produit est aussi connu sous les appellations de gazole ou gasoi et carburant ou combustible diesel [11].

#### I -4-2-Moteur diesel :

Toutes les propriétés demandées au gazole se justifient par les caractéristiques du cycle diesel, en particulier :

- le mode d'introduction du carburant,
- le processus de déclenchement et de déroulement de la combustion,
- le mode de réglage de la puissance.

Le moteur diesel aspire et comprime de l'air pur. Le carburant est injecté dans le cylindre sous forme pulvérisée en fin de compression et se vaporise dans l'air, l'inflammation naît par auto-inflammation dans une ou plusieurs zones de la combustion où se trouvent réunies les conditions de température, pression et concentration nécessaires pour déclencher la combustion.

Pour favoriser l'auto-inflammation, surtout lors de conditions d'utilisation marginales (démarrage à froid par exemple) il est nécessaire d'adopter un taux de compression élevé : celui-ci est généralement compris entre 15 et 22 suivant le type de technologie retenue (injection directe, préchambre), cette particularité et d'autres considérations purement thermodynamiques (chaleurs spécifiques moyennes des gaz présents dans le cylindre) permettent d'expliquer que le moteur diesel présente généralement de très bons rendements [12].

### I-5-Résidus Gazole

#### I-5-1-Définition :

Mélange de liquides et solides, séparés de différents types de liquides et résultat de processus naturels ou artificiels [13]

#### I-5-2-Origine :

Le stockage du carburant diesel pendant de longues périodes les rend également plus sensibles à la contamination par des micro-organismes comme les bactéries et les champignons. Cela se produit lorsque le carburant stocké est contaminé avec de l'eau ; Cela se produit dans les réservoirs de stockage qui sont ventilés vers l'extérieur. L'air humide circule dans et hors du réservoir de stockage, et lorsque l'air se refroidit la nuit, le changement de température provoque la condensation de l'humidité de l'air dans le réservoir. Puisque l'eau est plus lourde que le diesel, l'eau s'accumule au fond du réservoir. Cela fournit l'environnement nécessaire pour que les microbes se développent et s'épanouissent dans le carburant – ils vivent à l'interface avec l'eau et le carburant, et tirent leurs éléments et nutriments nécessaires à la fois du combustible et de l'eau. Très vite, vous avez une infestation microbienne qui produit des «tapis» visqueux qui flottent au-dessus du carburant. Les microbes se multiplient, excréant les acides de leurs processus biologiques qui à la fois corrodent le réservoir de carburant et accélèrent la décomposition du carburant diesel, vous laissant avec un réservoir de carburant de mauvaise qualité.

Il existe un certain nombre de produits additifs pour carburant diesel qui prétendent éliminer les infestations microbiennes du carburant simplement en contrôlant l'eau. Une fois qu'un réservoir a une infestation active, simplement enlever l'eau seule ne désinfectera pas le réservoir. Vous pourriez mettre du carburant frais dans le réservoir et, avec le temps, les microbes reviendraient en force. Pour tuer une infestation active, vous devez utiliser un produit biocide, qui agit comme un pesticide ou un désinfectant pour tuer et détruire activement les bactéries et les champignons. Cependant, cela ne veut pas dire que les produits qui contrôlent l'accumulation d'eau sont inutiles dans ce contexte. Le contrôle de l'accumulation d'eau est une mesure préventive. En empêchant l'eau de s'accumuler dans le réservoir, il est beaucoup moins probable que vous ayez une infestation. Donc, l'utilisation d'un additif qui contrôle l'eau est une bonne idée lorsqu'il est utilisé dans le cadre d'un

régiment de maintenance préventive pour le carburant. Mais enlever l'eau ne tue pas une infestation si elle prend racine dans votre carburant [14].

### I -6-L'impacte des résidus sur l'environnement et la santé

#### ❖ L'impact du plomb :

Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures, oxydes). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures. Les particules les plus grandes retombent au sol immédiatement et polluent les sols ou les eaux de surface, les particules plus petites parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère. Une partie de ce plomb retombe sur terre lorsqu'il pleut. Ce cycle du plomb provoqué par la production de l'homme est beaucoup plus étendu que le cycle naturel du plomb.

Le plomb peut avoir plusieurs effets indésirables, tels que:

- Perturbation de la biosynthèse de l'hémoglobine et anémie
- Augmentation de la pression artérielle
- Problèmes aux reins
- Fausses couches
- Perturbation du système nerveux
- Dommages au cerveau
- Déclin de la fertilité des hommes (problèmes au niveau du sperme)
- Capacités d'apprentissage des enfants des enfants diminuées
- Perturbation du comportement des enfants: agressivité, comportement impulsif, hyperactivité

Le plomb peut entrer dans le fœtus par l'intermédiaire du placenta de la mère et de ce fait causer des problèmes sérieux sur le systèmes nerveux et le cerveau de l'enfant à naître [15].

#### L'impact du cadmium :

Le cadmium est fortement absorbé par les matières organiques dans les sols. Quand le cadmium est présent dans les sols cela peut être extrêmement dangereux, car la consommation par l'intermédiaire de la nourriture va augmenter. Les sols acidifiés amplifient la

consommation de cadmium par les plantes. C'est un danger potentiel pour les animaux qui dépendent des plantes pour survivre. Le cadmium peut s'accumuler dans leur organisme. Les vaches ont des quantités importantes de cadmium dans leurs reins de ce fait. Les vers de terre et autres organismes essentiels du sol sont extrêmement sensible à l'empoisonnement au cadmium. Ils peuvent mourir avec de très faibles concentrations et ceci a des conséquences pour la structure du sol. Quand les concentrations en cadmium dans le sol sont importantes, elles peuvent influencer les processus des micro-organismes du sol et menacer tout l'écosystème du sol. Dans les écosystèmes aquatiques le cadmium peut être bio accumulé dans les moules, les huîtres, les crevettes, les langoustines et les poissons. La sensibilité au cadmium peut varier entre les organismes aquatiques. Les organismes des eaux salées sont connus pour être plus résistants à l'empoisonnement au cadmium que les organismes d'eau douce. Les animaux mangeant ou buvant du cadmium peuvent parfois avoir une pression artérielle élevée, une maladie du foie et des problèmes aux nerfs ou au cerveau. Les problèmes que le cadmium peut provoquer sont :

- Diarrhée, douleurs d'estomac et vomissements importants
- Fracture des os
- Echec de reproduction et même, probablement, infertilité
- Problèmes au système nerveux central
- Problèmes au niveau du système immunitaire
- Désordre psychologique
- Probablement altération de l'ADN ou développement de cancer [16].

### ❖ L'impact du chrome :

Le chrome peut avoir d'autres conséquences qui sont:

- Eruptionscutanées
- Estomac dérangé et ulcères
- problèmes respiratoires
- Système immunitaire affaiblis
- Dommage au foie et aux reins
- Altération du matériel génétique

- Cancer des poumons
- Mort [17].

### ❖ L'impact du fer:

Il peut causer des conjonctivites, des problèmes de rétines s'il est en contact et reste dans les tissus. L'inhalation chronique de concentrations excessives de vapeurs d'oxyde de fer peut avoir comme conséquence le développement d'une pneumoconiose bénigne, appelé la sidérose [18].

### ❖ L'impact du Nickel :

De hautes concentrations en nickel dans les eaux de surface peuvent diminuer le taux de croissance des algues. Les micro-organismes peuvent aussi souffrir d'une diminution de croissance due à la présence de nickel mais, en général, après un certain temps, il développe une résistance au nickel. Pour les animaux, le nickel est un aliment essentiel en petite quantité, mais il peut être dangereux lorsqu'on dépasse les quantités maximales tolérées. Il peut provoquer alors différents types de cancer à différents endroits du corps, et ce principalement chez les animaux vivant près des raffineries.

L'absorption de quantités trop importantes de Nickel peut avoir les conséquences suivantes :

- Plus de risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate
- Nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz
- Embolies pulmonaires
- Echec respiratoire
- Echec de naissance
- Asthme et bronchite chronique
- Réactions allergiques telles que des éruptions cutanées (principalement avec les bijoux)
- Problèmes cardiaques[19].

### ❖ L'impact du zinc:

Certains poissons peuvent accumuler le zinc dans leur organisme lorsqu'ils vivent dans des eaux contaminées en zinc.

D'importantes quantités de zinc peuvent être trouvées dans le sol. Quand le sol des terres agricoles est polluées par du zinc, les animaux absorbent des concentrations mauvaises pour leur santé. Le zinc soluble dans l'eau qui se trouve dans le sol peut contaminer les eaux souterraines.

Le zinc n'est pas seulement une menace pour le bétail, mais aussi pour les plantes. Du fait de l'accumulation de zinc dans le sol, les plantes absorbent souvent des quantités de zinc que leur système ne peut pas gérer. Sur un sol riche en zinc seul un nombre limité de plantes a des chances de survivre. C'est pourquoi il n'y a pas beaucoup de diversité des plantes près des usines manipulant du zinc. Du fait de ces effets sur les plantes le zinc est une sérieuse menace pour la production des terres agricoles. Malgré ça les engrais contenant du zinc sont toujours utilisés.

Enfin le zinc peut interrompre l'activité du sol, car il a une influence négative sur l'activité des micro-organismes et les vers de terre. La décomposition de la matière organique peut être sérieusement ralentie de ce fait [20].

## **CHAPITRE II**

### **MATERIELS ET METHODES D'ANALYSES**

## II -1-Aspect visuel : selon D4176-04

### ➤ Principe :

Environ 800 ml de gazole est versé dans une éprouvette de 1 litre, l'échantillon est agité de manière à former un tourbillon. La présence des sédiments et d'eau est alors examinée [21].

### ➤ Mode opératoire :

- 1- verser l'échantillon dans une éprouvette de 1 litre.
- 2- Examiner visuellement dans un endroit bien éclairé, la clarté, la limpidité, et la présence des gouttelettes d'eau dans l'échantillon. Agiter circulairement à fin de produire un tourbillon dans l'éprouvette contenant l'échantillon et examiner la présence des particules solides, ces dernières se déposent au centre du tourbillon [21].

## II-2-Densité à 15 °C: Selon la norme NA 417

### ➤ Définition :

Dans le cas général la densité est le poids exprimé en kilogramme pour un litre de liquide, et cette dernière diminue quand sa température augmente. Spécifiquement la densité d'un hydrocarbure détermine sa capacité à flotter, sa tendance à se volatiliser et sa fluidité. La plupart des hydrocarbures sont plus légers que l'eau ( $d < 1$ ) [22].

### ➤ Principe :

On détermine la densité du gazole à l'aide d'un densimètre à une température donnée, ensuite on convertit cette densité en fonction de sa température à la  $d_4^{15}$  en utilisant un logiciel spécial [21].

### ➤ Appareillages :

- Une éprouvette de 500 ml
- Un thermomètre
- Un densimètre pour Gazole : 0.810-0.860 [21].

### ➤ Mode opératoire :

On verse la prise d'essai du gazole dans une éprouvette de 500 ml propre, puis on introduit le densimètre approprié et le thermomètre dans le liquide et on laisse le densimètre

remonter lorsqu'il se trouve en position d'équilibre, on lui donne un léger mouvement de rotation lorsqu'on le lâche afin d'éviter qu'il s'approche trop près de la paroi interne de l'éprouvette. On attend pour que le densimètre soit complètement au repos et pour que toutes les bulles d'air arrivent en surface. On note la température et la densité du produit analysé, Puis on convertie ces dernières en  $d_4^{15}$  en utilisant un logiciel spécial [21].

### **II-3-Distillation** : Selon la norme NA 1445 équivalente à ASTM D 86

#### ➤ **La définition :**

La distillation consiste à chauffer un liquide jusqu'à son point d'ébullition, puis Condenser les vapeurs produites, en repérant la température pour différents volumes Condensés. Elle est caractérisée par :

- ❖ Le point initial PI : température à laquelle la première goutte tombe du condenseur.
- ❖ Le point final PF : température maximale relevée au cours de la distillation

Généralement observée après la vaporisation de la dernière goutte de liquide.

- ❖ Le point de décomposition : température qui coïncide avec les premiers signes de décomposition thermique (apparition de fumées blanches).
- ❖ Le pourcentage condensé : volume du condensat recueilli.
- ❖ Le pourcentage récupéré : somme du condensat et de résidu.
- ❖ Le pourcentage de résidu : mesure directe de volume restant dans le ballon.
- ❖ Le pourcentage de pertes : différence entre 100 ml et le pourcentage récupéré.
- ❖ Le pourcentage évaporé, (à différentes températures) : c'est la somme du Pourcentage condensé et des pertes [23].

#### ➤ **Principe :**

Une prise d'essai de 100 ml est distillée dans les conditions prescrites appropriées à la nature du produit [21]

#### ➤ **Appareillages :**

- Eprouvette graduée de 100 ml
- Ballon à distillation
- Support du ballon à distillation
- Support du ballon condensateur

- Enveloppe protectrice
- Plaque d'amiante
- Dispositif de chauffage
- Thermomètre [21]
- L'appareillage de mesure de la distillation



**Figure II-1 :** Appareillage de mesure de la distillation

### ➤ **Mode opératoire :**

On introduit dans un ballon de 100 ml une prise d'essai du gazole à l'aide d'une éprouvette graduée, on chauffe le contenu de ballon de distillation en réglant le chauffage du 60 à 70 minutes pour 5 à 6 ml. Lorsque le produit commence à bouillir les vapeurs formées montent vers un condensateur baignant dans un mélange d'eau on note la température d'apparition de la première goutte de condensat à la sortie de tube, c'est le point initial de la distillation obtenue avec un chauffage de 10 minutes au plus.

Le chauffage est réglé de façon que les volumes recueillis dans l'éprouvette augmentent uniformément de 5 ml/min. Ces derniers sont en fonction des températures données pour : 10% ; 50% ; 65% ; 90%. En fin de distillation, la température arrive à sa valeur maximale, appelée point final de la distillation, puis décroît. Le recueil du liquide restant dans le ballon refroidi permet la mesure du volume du résidu. La somme du volume total condensé, plus le

résidu et la perte liée à la volatilité de l'échantillon, est déduit de 100 ml de la récupération totale [23].

$$\%V (\text{distillat}) + \%V (\text{résidu}) + \% V (\text{pertes}) = 100\%$$

**II -4-Indice de cétane :** Selon la norme NA 8117 équivalente ASTM D 976

➤ **Définition :**

L'indice de cétane mesure l'aptitude d'un carburant liquide à l'auto-inflammation. On le détermine par rapport à un mélange de cétane très auto-inflammable d'indice 100. L'indice de cétane est approprié pour les carburants alimentant les moteurs à allumage par compression [24].

➤ **Mode opératoire :**

On calcule l'indice de cétane du gazole à partir d'une formule par le biais de 4 variables suivantes :

- La densité à 15 °C
- Point 50% distillé ASTM
- Point 90% distillé ASTM
- Point 10% distillé ASTM

Qu'on introduit après dans un logiciel de conversion spécial [21].

**II -5-Viscosité cinématique à 20°C :** selon la norme ASTM D 445 équivalente à NA 1443

➤ **Définition :**

La viscosité cinématique caractérise la résistance qu'apportent les molécules à une force tendant à les déplacer les unes par rapport aux autres. Elle est définie comme le rapport de la viscosité absolue à la densité mesurée pour une même température. Son unité est exprimée en centistokes (Cst) [23], Elle est représentée par la résistance à l'écoulement .c'est à dire que les

hydrocarbures à haute viscosité s'écoulent difficilement par contre ceux à faible viscosité sont très fluides. (Lefebvre, 1978).

### ➤ Principe :

Mesurer le point d'écoulement par gravité d'un volume de liquide donné dans un viscosimètre à une température contrôlée avec précision. La viscosité cinématique est le produit du temps d'écoulement mesuré (en seconde) par la constante d'étalonnage de viscosimètre [21] .

### ➤ Appareillages :

- viscosimètre à capillaire
- Support de viscosimètre
- Bain thermostaté (huile de silicone)
- Chronomètre [21]



Figure II-2 : Appareillage de mesure de la viscosité Cinématique

➤ **Mode opératoire :**

- ❖ Mettre en marche le bain thermostaté constitué d'huile de silicone, le laisser se stabilisé à une température de 20°C
- ❖ Charger le viscosimètre et le placer dans le bain.
- ❖ Maintenir le viscosimètre dans le bain, suffisamment longtemps pour qu'il atteigne la température d'essais. Une fois la durée de stabilisation de la température de l'essai terminée on procède comme suit :
- ❖ Faire monter le produit jusqu'au remplissage des deux boules et on bouche l'une des ouvertures du viscosimètre.
- ❖ Enlever le bouchon et laisser le liquide s'écouler, dès qu'il atteint le premier trait, lancer le chronomètre et appuyer sur ce dernier dès que le liquide atteint le deuxième trait pour enregistrer le temps d'écoulement.
- ❖ A la fin multiplier le temps d'écoulement converti en seconde, par le coefficient de viscosimètre.

**II -6-Point d'écoulement :** Selon la norme NA 2660 équivalente ASTM D97

➤ **Définition :**

Le point d'écoulement est la température en dessus de laquelle un hydrocarbure ne s'écoule plus .Si la température ambiante est inférieure à son point d'écoulement le produit se comporte comme un solide (Lallemand, 1974).

➤ **Principe :**

L'échantillon préalablement chauffé et refroidi à une vitesse déterminée et ses caractéristiques d'écoulement sont observées à des intervalles de 3 °C. La température la plus basse à laquelle il coule encore est notée, elle correspond au point d'écoulement [21]

➤ **Appareillages:**

- Un tube à essais.
- bain marri à 50°C.
- Un bouchon, s'adaptant au tube à essai, et percé d'un trou central pour thermomètre.
- Thermomètre.
- joint d'étanchéité [19].

➤ **Mode opératoire:**

- ❖ On met l'appareil en marche jusqu'à la stabilisation des températures des quatre compartiments (-3,-18,-33,-51).
  - ❖ On chauffe le produit sans agiter dans un bain à 50°C
  - ❖ Puis le laisser refroidir jusqu'à 30 °C
  - ❖ On remplit le tube à essai avec le produit à analyser jusqu'au trait de jauge et on le ferme avec un bouchon contenant un thermomètre .Que le thermomètre et le tube soient coaxiaux et que le début du capillaire du thermomètre se trouve à 3 mm au-dessous de la surface de l'échantillon
  - ❖ On le place dans le premier compartiment (-3°C) en vérifiant s'il est congelé ou pas encore.
  - ❖ Si la température du produit atteint les -9°C et le produit s'écoule toujours, on le met dans le deuxième compartiment
  - ❖ Si la température du produit atteint les -6°C et le produit s'écoule toujours, on le met dans le troisième compartiment puis dans le quatrième compartiment s'il coule toujours
  - ❖ On note après la température à laquelle le produit se congèle
  - ❖ On fin on calcule le point d'écoulement qui est égale au point de congélation + 3°C
- [21]



**Figure II-3:** Le graphe de l'appareil de point trouble et écoulement ASTM D 97 et ASTM D 2500



Figure II-4: Appareil de mesure du point d'écoulement

## II -7-Le point éclair en vase clos Pensky Martin : selon la norme NA 2658 équivalente à ISO 2719

### ➤ Définition :

Le point d'éclair d'un carburant, est la température minimale à laquelle il faut le porter pour que les vapeurs émises s'allument spontanément en présence d'une flamme, dans des conditions normalisées [26].

### ➤ Principe :

La prise d'essais est versée dans le vase d'un appareil Pensky-Martens puis chauffée progressivement et sans interruption, à l'allure de 5 à 6 °C Par minute .On dirige la flamme d'une veilleuse dans le vase a des intervalles régulier. On note comme point d'éclair la température la plus basse pour laquelle l'application de cette flamme provoque l'inflammation de la vapeur au-dessus de la prise d'essai [21].

### ➤ Appareillages :

- Appareil Pensky-Marten
- Support de creuset
- Un creuset et son couvercle

- Dispositif d'allumage
- Dispositif de chauffage
- Thermomètre
- Agitateur automatique
- Chronomètre [21]

### ➤ **Mode opératoire :**

Nettoyer, sécher toutes les parties du vase et les accessoires avant l'essai. Remplir puis fermer le vase et placer le thermomètre. Allumer la flamme, régler le chauffage à un régime tel que la température indiquée par le thermomètre s'accroît de 5°C à 6°C/min. Mettre en marche l'agitation 90 tour/min 120 tour/min. Noter le point éclair observé, la température de la prise d'essai lue sur le thermomètre au moment où la présentation provoque un éclair net à l'intérieur du vase d'essai [21].



**Figure II-5 :** Appareil de PENSKY MARTENS pour la mesure du point éclair

**II -8-Couleur :** selon la norme NA 1145 équivalente à ASTM D1500

### ➤ **Définition :**

La couleur dépend de la présence de certains constituants colorés ou de leur formation graduelle [22].

➤ **Principe :**

La prise d'essai du produit est observée sous une lumière du jour, sa couleur est comparée à celle de verre d'étalon comme référence, cette dernière peut soit correspondre, sinon si la couleur du produit est supérieure à celle de l'étalon de plus foncé. On peut diluer la prise d'essai avec un solvant spécifié [21].

➤ **Appareillages :**

- Un colorimètre Lovibond



Figure II-6 : Appareillage de mesure de la couleur

- Une source de lumière
- Des éprouvettes d'essai en verre.
- Des caches [21].

➤ **Mode opératoire :**

- ❖ Remplir deux éprouvettes avec de l'eau sur une hauteur d'au moins 50 mm.
- ❖ Placer l'éprouvette dans le compartiment destiné à l'échantillon et l'autre dans le compartiment correspondant aux verres étalons.
- ❖ Allumer la source de lumière et vérifier que les intensités lumineuses sont égales à travers tous les compartiments quand les verres étalons ne sont pas en place.
- ❖ Placer une éprouvette remplie au minimum 50 mm avec l'eau distillée dans le compartiment approprié du colorimètre à travers lequel les verres étalons de couleur seront observés. Placer l'éprouvette remplie d'échantillon dans l'autre compartiment.

Couvrir les deux éprouvettes avec le cache pour mettre à l'abri de toute lumière extérieur.

- ❖ Allumer la lumière de l'appareil et comparer la couleur de l'échantillon avec celle des verres étalons. Déterminer la couleur qui se rapproche le plus de l'échantillon, si il n'y a pas de couleur identique à celle de l'échantillon, prendre la couleur la plus foncée et la plus proche [21].

Les indications du compromettre correspondent à des couleurs bien précises :

- ❖ 0.5 : Lily white (blanc eau).
- ❖ 1.0 : Cream white (blanc crème).
- ❖ 2.0 : Extra pale (crème clair).
- ❖ 2.5 : Extra Lemond pale (citron clair).
- ❖ 3.0 : Lemond pale (orange citron).
- ❖ 3.5 : Extra orange pale (couleur orange).
- ❖ 4.0 : orange pale (couleur marron).
- ❖ 5.0 : pale (couleur whisky).
- ❖ 6.0 : light Red (orange léger).
- ❖ 6.5 : Darkred (plus orange).
- ❖ 7.0 : Claretred (rouge peu foncé).
- ❖ 8.0 : Extra redDark (rouge foncé).

## **II-9-Teneur en eau : selon la NA 421**

### **➤ Définition :**

On désigne par la teneur en eau, la quantité d'eau contenue dans un échantillon de matière. L'apparition de l'eau dans les gazoles provient par des phénomènes de condensation lors des différentes phases de stockage en présence d'air dans les réservoirs en métal [21] [31].

### **➤ Principe :**

La température d'ébullition d'eau est de 100°C, celle du xylène est de 130°C et celle du gazole est de 150°C, donc après la mise en marche de l'appareil, l'eau boue en premier puis le xylène ce dernier va piéger l'eau contenu dans le gazole .Après refroidissement on aura deux phases distinctes [21]

➤ **Appareillages :**

- un ballon de 250 ml
- dispositif de distillation [21]

➤ **Mode opératoire :**

- Mettre 100 ml du produit dans le ballon
- Ajouter 100 ml du xylène (mettre d'abord 50 ml puis 25ml puis 25ml pour récupérer tout le produit)
- Mettre l'appareil en marche
- Laisser refroidir
- Après refroidissement il y'aura deux phases : l'eau et le xylène [21]

## II-10-La teneur en soufre : selon la norme NA 2810

➤ **Définition :**

On désigne par teneur en soufre la quantité de soufre contenue dans un échantillon de matière. L'apparition du soufre dans les gazoles provoque la formation du dioxyde de soufre qui provient principalement de la combustion des combustibles fossiles (charbons, fuels, ...), au cours de laquelle les impuretés soufrées contenus dans les combustibles sont oxydées par l'oxygène de l'air  $O_2$  en dioxyde de soufre  $SO_2$  [21].

➤ **Principe :**

L'échantillon est placé dans le faisceau émis d'un tube à rayon x, le rayonnement résultant est ainsi mesuré et le résultat est représenté automatiquement sous forme d'une étiquette [21]

➤ **Appareillages :**

- Récipient d'essai de l'échantillon en plastique
- Un morceau de film en plastique
- Outil pour cellule échantillon en métal [21]

➤ **Mode opératoire :**

- ❖ Allumer l'appareil représenté si dessous et la laisser chauffer pendant 30 minutes



**Figure II-7 :** Appareil d'analyseur de soufre HORIBA

- ❖ Préparation de l'échantillon :
- ❖ Mettre le produit dans le récipient d'essais (jetable après chaque essais)
- ❖ Mettre ce dernier dans l'outil pour cellule échantillon en métal
- ❖ L'échantillon est placé dans le faisceau émis d'un tube rayon x
- ❖ Le résultat est donné automatiquement sous forme d'étiquette [21]

**II-11- Lixiviation:** selon la norme EN 12457-2 2002

➤ **Définition :**

La lixiviation est la mise en solution ou une dissolution sélective des constituants d'un mélange de solide à l'aide d'une solution aqueuse appropriée [27].

### ➤ Principe :

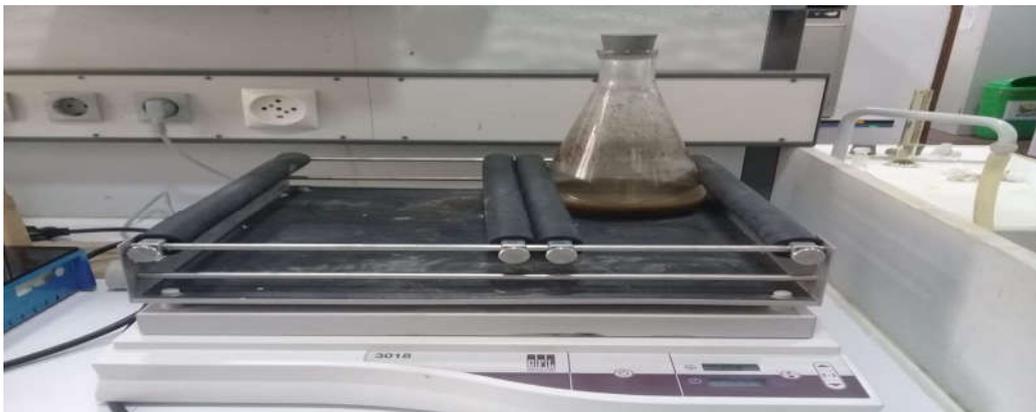
Technique au cours de laquelle un matériau est mis en contact avec un lixiviant d'où certains constituants de matériaux sont extrais [28].

### ➤ Appareillages :

- Erlenmeyer de 500 ml
- Papier filtre
- Entonnoir
- Appareil GFL model 3018

### ➤ Mode opératoire :

- ❖ Placer la prise d'essai de 50 g de masse sèche dans un flacon
- ❖ Ajouter 500 ml d'eau distillé (lixiviant)
- ❖ Placer le flacon bouché dans un agitateur à rouleaux tournant représenté si dessous



**Figure II-8** : Agitateur à rouleaux tournant, Appareil GFL model 3018

- ❖ Laisser agiter pendant 24 h
- ❖ Laisser les solides en suspension décanter pendant 15minutes
- ❖ Filtrer le lixiviat obtenu



Figure II-9 : filtration du lixiviat

## II-12 : Demande chimique en oxygène (DCO) :

### ➤ Définition :

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène consommée Par les matières existantes dans l'eau et qui sont oxydables. En effet la mesure correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau, quelle que soit leurs origines organique ou minérale (fer ferreux, nitrites, ammonium, sulfures et chlorures). La DCO étant fonction des caractéristiques des matières présentes, de leurs proportions respectives, des possibilités de l'oxydation, etc., il est bien évident que la reproductibilité des résultats et leurs interprétations ne pourront être satisfaisantes que dans des conditions de méthodologie bien définies et strictement respectées. Dans la technique, un catalyseur est utilisé pour faciliter l'oxydation mais celle-ci n'est cependant pas totale en présence de composés organiques stables (urée, pyridine, dérivés aromatiques, composés aliphatiques à longue chaîne carbonée [29]).

### ➤ Principe :

Le teste de la DCO consiste en la mesure de l'oxygène équivalent à la quantité de matières organiques oxydables par le dichromate de potassium  $K_2Cr_2O_7$ , dans une solution

d'acide sulfurique à 50%. Un composé à base d'argent est ajouté comme catalyseur, un composé mercurique est ajouté pour réduire les interférences dues à l'oxydation des ions chlorures par le dichromate.

L'oxydation s'effectue à une température de 150 °C pendant 2 heures, la lecture se fait par colorimétrie [30].

### ➤ Appareillages :

- Pipette jaugée à 2 ml
- Adaptateur de tube DCO sur DR/2010
- Portoir pour tube DCO
- Réacteur HACH à 150 °C
- Spectrophotomètre HACH type DR/2010 [28].

### ➤ Mode opératoire :

- ❖ Allumer le réacteur HACH à DCO et préchauffer à 150°C.



**Figure II-10** : Spectrophotomètre HACH type DR/2010

- ❖ Prélever 2 ml d'eau à analyser et les introduire dans le tube contenant le réactif de DCO.
- ❖ Fermer hermétiquement le bouchon de tube.
- ❖ mélanger le tube puis le placer dans le réacteur.

- ❖ Préparer un blanc en répétant l'étape 2 en remplaçant l'échantillon par de l'eau distillée.
- ❖ Chauffer les tubes pendant deux heures.
- ❖ Eteindre le réacteur. Attendre environ 20 minutes, le refroidissement des tubes.
- **Lecture par colorimétrie :**
- ❖ Régler l'appareil pour une longueur d'onde de 620 nm.
- ❖ Presser READ/ENTRER. L'affichage indique : mg/L DCO.
- ❖ Placer l'adaptateur de tube DCO dans le puits de mesure.
- ❖ Essuyer l'extérieur du tube d'essai à blanc avec un tissu propre.
- ❖ Placer le blanc dans l'adaptateur puis y mettre le couvercle.
- ❖ Presser : ZERO. L'affichage indique : ATTENDRE. Puis 0 mg/L.
- ❖ Placer le tube d'eau à analyser dans l'adaptateur avec logo HACH.
- ❖ Placer le couvercle sur l'adaptateur.
- ❖ Presser : READ/ENTRER. L'affichage indique : ATTENDRE. Puis le résultat en mg/L de DCO s'affiche [28].

### II-13- Demande biochimique en oxygène (DBO<sub>5</sub>) par la méthode différence de pression :

#### ➤ Définition :

La demande biochimique en oxygène dans 5 jours (DBO<sub>5</sub>) est définie comme la quantité de matière organique biodégradable présente dans l'eau. Plus précisément ce paramètre mesure la quantité d'oxygène nécessaire à la destruction des matières organiques grâce aux phénomènes d'oxydation par voie aérobie [31].

#### ➤ Principe :

En fonction de la valeur de la DCO mesurée et de la valeur de la DBO suspectée, on introduit une quantité connue d'eau dans un flacon de mesure qui est relié au système manométrique, l'oxygène qui est absorbé par les micro-organismes pour dégrader la matière organique ; est remplacé par l'air au-dessus de l'échantillon dans le flacon, le CO<sub>2</sub> produit est absorbé par la soude, La différence de pression est affichée directement à l'échelle manométrique en mg/l de la DBO [28]

➤ **Appareillages:**

- Flacon d'échantillon brun en verre de 500 ml de capacité
- Barreau magnétique d'agitation
- Flacon avec pastille de soude
- DBO mètre
- La tête de mesure Oxitop®.C
- La commande [28]

➤ **Mode opératoire :**

- ❖ Prélever l'échantillon et transvaser dans la bouteille brune
- ❖ Placer un magnétique dans la bouteille dans le col de la bouteille, placer le support en caoutchouc et mettre dans celui-ci 1 à 2 pastilles de soude (NaOH.)
- ❖ Fermer maintenant la tête de la bouteille représentée si dessous



**Figure II-11** : Flacons d'échantillons en verre bruns de capacité 500 ml

- ❖ Régler la tête de mesure de la bouteille avec la commande pendant 5 jours



**Figure II-12:** commande de mesure de la DBO5

- ❖ Mettre la bouteille sur le portoir de stockage à l'incubateur sous une température de 20 °C.
- ❖ Lire et noter le résultat à la fin de la mesure (après 5 jours)

## II-14-Diffraction des rayons x (DRX) :

### ➤ Définition :

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide [32].

### ➤ Principe :

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ( $0.1 < \lambda < 10\text{nm}$ ) sur un échantillon argileux orienté. Le rayonnement pénètre le cristal [24], il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg : [33] .

$$2.d.\sin(\theta) = n.\lambda$$

d : distance interréticulaire,

$\theta$  : moitié de la déviation,

n : nombre entier appelé «ordre de diffraction»,

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X.

L'enregistrement de notre diffractogramme a été effectué dans les conditions suivantes :

Longueur d'onde  $\text{CuK}\alpha$  [Å]: 1,5418

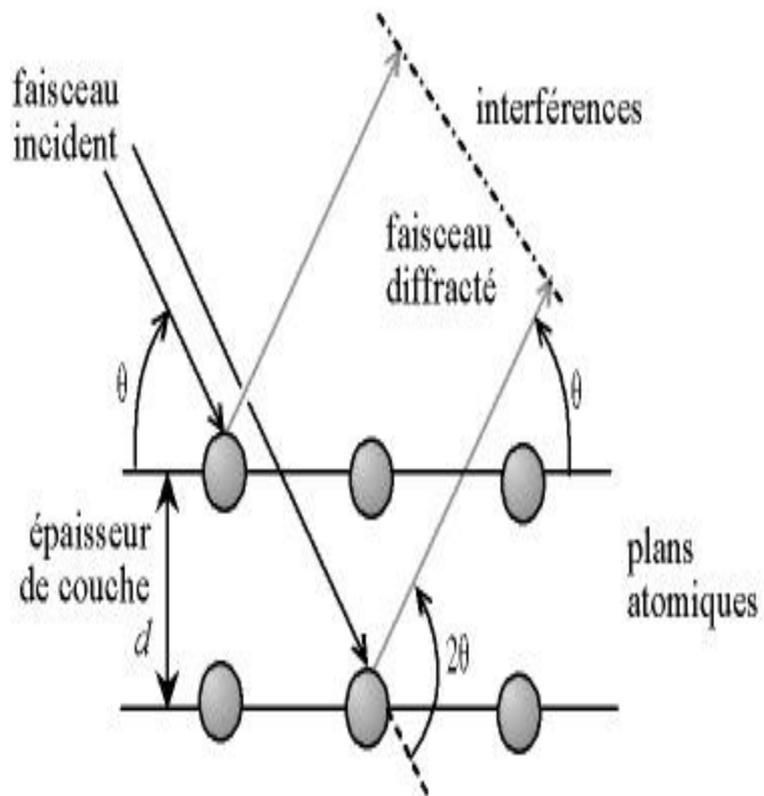
Angle de départ [ $^{\circ}$ 2Th.]: 2,0000

Angle final [ $^{\circ}$ 2Th.]: 70,0000

Taille du pas [ $^{\circ}$ 2Th.]: 0,0131

Temps du pas [s]: 122,14

Représentant la loi de bragg [32]



➤ **Appareillages :**

- diffractomètre



**Figure II-13:**Diffractomètre de DRX

- Porte échantillon



**Figure II-14:**Photo d'un porte échantillon

➤ **Mode opératoire :**

Notre boue séché a 40°C , finement broyés, est monté sur le porte échantillon adéquats, voire la figure II-14 est soumis à un faisceau des rayons X pour être diffracté par les plans réticulaires des phases cristallines présentes ; En effet il existe une relation entre l'angle du faisceau diffracté et la distance réticulaire séparant les plans d'atomes au sein d'un réseau cristallin ; Celle-ci est régie par la loi de Bragg :

$n\lambda = 2d\sin\theta$  (où  $\lambda$  =longueur d'onde en angströms,  $d$  = distance réticulaire en angströms et  $\theta$  = angle de diffraction en degrés).

Les diffractogrammes ainsi obtenus, à l'aide d'un diffractomètre à rayons X, sont interprétés. Les positions et les intensités des pics observés sont comparés aux fichiers de référence PDF-ICDD (Powder Diffraction File - International Center for Diffraction Data) pour l'identification des phases minéralogiques présentes [35].

## II-15-Minéralisation par micro-onde :

### ➤ Définition :

La minéralisation par micro-onde est un des moyens classiques de préparation d'échantillon pour l'analyse élémentaire en chimie analytique. C'est dans des réacteurs pressurisés, perméables aux micro-ondes, que les échantillons sont chauffés dans une solution acide appropriée à des températures allant de 200 à 260°C. De cette manière l'échantillon est complètement détruit et dissout [36].

### ➤ Principe :

C'est dans des bombes à téflon (Figure II-15), perméables aux micro-ondes, que notre boue est chauffée avec un mélange de solution acide nitrique et d'acide fluorhydrique ; selon un programme thermique préétabli. De cette manière l'échantillon est complètement détruit et dissout (Sures *et al* 1995 ; Bermejo-Barrera *et al* 2000)

L'avantage du chauffage par un champ de micro-ondes réside dans la rapidité de la montée en température de l'échantillon et de la solution acide. De même qu'un contrôle efficace des réactions grâce à la mesure de la température et de la pression.



Figure II-15 : Tubes en Téflon : vessel made of TFMTM-PTEE

### ➤ Appareillages:

- Étuve de 50 °C
- Balance analytique
- Micro-onde : **speed wave**

- Teflon : **vessel made of TFMTM-PTEE**
- fiole
- une haute

## II-16- Spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES) :

### ➤ Définition :

L'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) est une technique de quantification basée sur l'analyse par spectrométrie optique de photons générés par un plasma d'argon à couplage inductif [37].

### ➤ Principe :

La Spectrométrie à Emission Optique couplée à l'ICP (ICP-OES) repose sur l'excitation thermique des ions dans le plasma et l'analyse de la lumière émise par ces ions excités. Chaque élément émet des longueurs d'onde caractéristiques. Les longueurs d'onde sont alors séparées, identifiées et leurs intensités sont mesurées par un spectromètre, puis évalué par un détecteur. Les signaux des détecteurs sont traités et contrôlés par un système informatique, lors du dosage des éléments à l'état de traces, une correction appropriée du bruit de fond est utilisée pour compenser les variations des contributions du bruit de fond [38].

### ➤ Appareillages :

- Appareil ICP-OES
- Pompe auto-sampler
- Flacons ICP

### ➤ Mode opératoire :

- ❖ Peser 4 gramme d'échantillon
- ❖ Sécher dans une étuve de 50 °C pendant 48 heures
- ❖ Après séchage, noter le poids sec
- ❖ Transférer l'échantillon dans un tube en Téflon appelé : **vessel made of TFMTM-PTEE**

- ❖ Ajouter avec précaution 10 ml d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) et 2ml d'acide fluoridrique (HF)

**Note : la préparation d'un essai à blanc est nécessaire, mettre dans ce dernier 10 ml de  $\text{HNO}_3$  et 2 ml de HF**

- ❖ Celer le récipient et le mettre dans le plateau tournant d'une manière uniforme avec l'essai à blanc
- ❖ Mettre l'appareil en marche pendant 2 heures



Figure II-16: appareil microonde

- ❖ Retirer le plateau tournant et laisser refroidir
- ❖ Placer les deux tubes sous la haute
- ❖ Prendre une fiole de 100 ml et diluer
- ❖ Analyser la solution d'essai par ICP [39]



Figure II-17 : Appareil ICP-OES

## **CHAPITRE III**

### **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

**III-1-Résultats d'analyse du Gazole :****III-1-1-Densité à 15 °C :**

La norme ASTM 1298, exige que la densité du gazole à 15°C doit être comprise entre 0,810 et 0,860 (voir le tableau de l'annexe), la fixation d'une valeur minimale de la densité se justifie par le souci d'obtenir une puissance maximale suffisante pour le moteur, au moyen d'une pompe d'injection dont le réglage de débit s'effectue en volume ; plus la densité du gazole est élevée, plus la quantité d'énergie délivrée à pleine charge est importante. Par ailleurs, on impose une limite maximale à la densité, afin de réduire les émissions de certains polluants et d'éviter la formation de particule [40].

Dans le cas de l'analyse de notre échantillon gazole nous avons trouvé la valeur de la densité  $d=0.8265$  pour une température de 18.2°C puis nous avons introduit ces deux valeurs dans un logiciel de calcul de la densité à 15°C et nous avons eu une valeur de 0.8287 qui se trouve dans l'intervalle (0.810 à 0.860) (voir le tableau de l'annexe), ce qui confirme la conformité du produit analysé.

**III-1-2- Distillation ASTM :**

La distillation ASTM D-86 d'un produit pétrolier correspond à sa vaporisation sous la pression atmosphérique. Les températures obtenues dans l'essai sont donc en relation directe avec les températures d'ébullition.

- Si le produit devient plus léger les températures de distillation ASTM baissent.
- Si le produit devient plus lourd les températures de distillation ASTM augmentent.

De la même façon à une température donnée de la distillation ASTM correspond un pourcentage volumique plus important si le produit « s'allège » et inversement. Il faut signaler également l'importance particulière du point final qui situe les résidus lourds du produit qui caractérise la quantité de constituant difficile à vaporiser et susceptible de se composer [41]

Le tableau ci-dessous représente les différents points d'ébullition en fonction de la variation de la température :

**Tableau III-1-** représentant les différents points d'ébullition d'un échantillon gazeux en fonction de la température d'ébullition

Point d'ébullition	La température d'ébullition (°C)
Apparition de la première goutte du produit	186
à 10%	213
à 50%	269
à 65%	292
à 90%	346
Point final	379

A noter que la valeur minimale de distillation du gazole est égale à 250 et la valeur maximale est égale à 390 (voir le tableau de l'annexe)

Le recueil du liquide restant dans le ballon refroidi permet la mesure du volume du résidu dans notre cas il est égale à 1.6 ml et la somme du volume totale condensée récupérée est égale à 98 ml

Donc la somme des pertes et résidus est égale à (100-98) ml qui est 2 ml

$$\begin{array}{l}
 P+R=2 \left\{ \begin{array}{l} R=1.6\text{ml} \\ P=0.4\text{ml} \end{array} \right. \\
 \text{De sorte que : } V(\text{distillat}=98\%) + V(\text{résidu}=1.6\%) + V(\text{pertes}=0.4\%)=100\%
 \end{array}$$

**III-1-3- Indice de cétane :**

Dans le moteur diesel, il est nécessaire que le gazole présente une structure chimique favorable à l'auto-inflammation. Cette qualité s'exprime par l'indice de cétane. Le

comportement du gazole est comparé à celui de deux hydrocarbures purs, choisis comme référence :

- Le n-cétane ou hexa décane  $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-CH}_3$  auquel on attribue l'indice 100,
- L'alpha -méthyle-naphtalène qui reçoit l'indice 0 [42].

Nos résultats pour l'indice de cétane sont les suivants :

- ❖ La densité à 15 °C= 0.8287
- ❖ Point à 10% distillé ASTM=213
- ❖ Point à 50% distillé ASTM=269
- ❖ Point à 90% distillé ASTM=346

Nous avons introduit après ces résultats dans un logiciel de calcul d'indice de cétane, dans notre cas on a trouvé la valeur de 54.9 qui est une valeur conforme car l'auto inflammabilité minimale du gazole est de 48 (voir le tableau de l'annexe)

#### **III-1-4-Viscosité cinématique à 20°C :**

Le temps d'écoulement de notre analyse est de 01heure, 37minutes et 55 secondes, ce dernier doit être converti en seconde dans notre cas nous avons trouvé une valeur de 97.55 puis on multiplie ce résultat par le coefficient de viscosimètre qui est égale à 0.04652 (qui est propre a chaque viscosimètre) On aura donc la valeur de la Viscosité à 20°C= $0.04652 \times 97.55 = 4.538026$  cst .On remarque que la valeur 4.538026 centistokes est inférieure a la limite fixé 9 cst. Donc on conclu que notre gazole est conforme à la norme. En effet un carburant trop visqueux augmenterait les pertes de charges dans la pompe et les injecteurs, ce qui tendrait à réduire la pression d'injection, à détériorer la finesse de pulvérisation et finalement à affecter le processus de combustion, à l'inverse une viscosité insuffisante pourrait provoquer le grippage de la pompe d'injection [43] .

#### **III-1-5-Point d'écoulement :**

Au point trouble le carburant commence à se figer, et au point d'écoulement il ne s'écoule plus.[43].Le point de congélation repéré dans notre cas vaut  $-18^\circ\text{C}$ . Donc le point d'écoulement est égale a  $-15^\circ\text{C}$  avec : le point d'écoulement = point de congélation  $+3^\circ\text{C}$ . Vue que  $-15^\circ\text{C}$  est inférieur à la limite fixée  $-12^\circ\text{C}$ , donc ce résultat répond à la norme ce qui nous permet de déduire qu'à la même température le gazole coule encore. Puisque le gazole est un produit sensible au froid donc il peut perdre sa limpidité et sa fluidité à basse température, en

raison de la présence de certains hydrocarbures paraffiniques qui peuvent le cristalliser partiellement et ces cristaux formés augmentent de tailles, et s'organisent en réseaux qui emprisonnent le liquide et l'empêchent de s'écouler à travers le filtre disposé sur le circuit d'alimentation. Cet incident s'il n'est pas évité, risque d'entraîner une immobilisation complète du véhicule [44].

### **III-1-6- Point éclair en vase clos :**

La détermination du point éclair est effectuée à l'aide d'un appareil PENSKY MARTENS, qui nous permet de mesurer la température à laquelle les vapeurs du gazole s'enflamment, à l'approche d'une petite flamme dans des conditions normalisées. La valeur du point éclair de notre échantillon gazole est de 73°C. On voit bien que ce résultat d'échantillonnages du gazole est supérieur à 55 °C, il nous indique que ce dernier est convenable à la norme. Cette propriété n'exerce pas d'influence directe sur le comportement du moteur, mais elle est essentielle en regard de la réglementation relative à la manutention des composés inflammables [44]. Puisque le gazole est un produit combustible, lorsqu'il est chauffé à température supérieure à celle de son PE, il peut dégager des vapeurs susceptibles qui forment avec l'air des mélanges inflammables. C'est pour cela qu'il est préférable que la température ne doit toutefois pas être confondue avec la température d'auto-inflammabilité du produit [45].

### **III-1-7-Couleur :**

Le résultat de couleur obtenu dans notre cas est inférieur à 1.5 et ce dernier est inférieur à la limite fixée 2,5 donc on peut déduire que notre gazole est conforme. Bien que la couleur soit sans incidence directe sur les qualités d'utilisation des gazoles, mais cette dernière évolue lors de stockage prolongé et du transport [46]. En effet l'évolution de la couleur vers une teinte plus foncée explique souvent la détérioration chimique du produit. La couleur se détermine à l'aide d'un colorimètre ASTM D 1500 par comparaison avec des étalons de verre coloré dont l'échelle varie de 0.5 à 8. Un bon gazole a une couleur inférieure à 5 (brun-orangé) et généralement, c'est jaune clair (1 à 2)

### **III-1-8-Teneur en eau :**

La détermination de la teneur en eau dans le gazole est généralement dans les hydrocarbures et même dans le pétrole à un intérêt économique car la bonne qualité d'un

hydrocarbure est celui qui contient le moins possible d'eau. La teneur en eau de notre échantillon gazole est identique à la limite fixée TND (teneur non dosable), donc notre gazole est conforme. En dessus de cette norme, le carburant ne répond plus aux exigences. La présence d'eau peut être une source de développement de micro-organismes qui crée des boues et obstruent les filtres, alors des phénomènes de corrosions peuvent apparaître et endommager ainsi le système d'injection et les cuves de stockage [47].

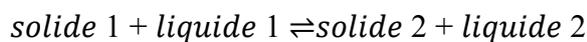
### **III-1-9-Teneur en soufre :**

Notre résultat pour cette analyse est de 0,1% qui est inférieure à la norme exigée pour le gazole (voir le tableau de l'annexe), on conclut que notre échantillon gazole est conforme. Le respect de la norme maximale exigé pour le gazole qui est de 0.25%, réduit les émissions de SO<sub>2</sub> et SO<sub>3</sub> qui se transforment en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilué qui a des propriétés acides et corrosives à froid sur le moteur, et augmente la dureté des dépôts et provoquera par le gaz d'échappement la pollution de l'atmosphère. Le SO<sub>2</sub> contribue essentiellement à la pollution urbaine et aux pluies acides [48].

### **III-2-Résultats d'analyse des résidus du Gazole :**

#### **III -2-1- Lixiviation :**

Notre procédure repose sur le séchage de l'échantillon dans une étuve de 50°C pendant 48 heures puis sa mise en contact avec de l'eau (voir la Figure II-8) , cette dernière repose sur l'hypothèse que l'équilibre ou le quasi-équilibre est atteint entre les phases liquide et solide pendant la durée de l'essai [47]. Il s'agit d'un procédé mettant en jeu une réaction hétérogène de type :



Avec :

- Solide 1 : particules du minerai ou du concentré ;
- Liquide 1 : agent lixiviant ;
- Solide 2 : résidu après lixiviation ;
- Liquide 2 : filtrat après lixiviation [50].

**Remarque :**

**Le filtrat est obtenu après la séparation des résidus solides par filtration (voir la Figure II-9)**

**III -2-2-Demande chimique en oxygène(DCO) :**

La DCO représente la quantité d'oxygène consommée par les matières Oxydables chimiquement contenues dans l'eau. Elle est représentative de la majeure partie des composés organiques et des sels minéraux oxydables. La teneur enregistrée de notre échantillon est de 443 mg/O<sub>2</sub>/L, cette teneur est 3 fois supérieure à la valeur de référence (DCO =120 mg/O<sub>2</sub>/L), ce qui conclut que notre boue a une charge organique élevée [52].

La DCO dure est généralement due à la présence de molécules organiques difficiles à dégrader, elles sont le plus souvent issues de la chimie de synthèse : phénols, composés organohalogénés (AOX), hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), huiles minérales, pesticides, détergents, colorants, solvants, ou encore tensioactifs [51].

**III-2-3- Demande biochimique en oxygène (DBO<sub>5</sub>) par la méthode différence de pression :**

La DBO<sub>5</sub> est un indicateur de la pollution organique des eaux. Elle exprime le niveau de biodégradabilité de l'effluent. La valeur de la demande biochimique en oxygène de notre lixiviat est de 36 mg/O<sub>2</sub>/L [45], cette valeur est supérieure à la valeur de référence (DBO<sub>5</sub> = 35 mg/O<sub>2</sub>/L).ce qui indique la présence de matières organiques en excès, et pour confirmer se résultat on a fait l'analyse par spectromètre d'émission atomique par plasma induit (ICP OES).

**III-2-4-Diffraction des rayons x (DRX) :**

Par la loi de Bragg  $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda$  on peut associer chaque pic à un plan atomique imaginaire. On sait que ces plans peuvent être désignés par des indices de Miler (hkl).

On peut donc de même associer ces indices (hkl) aux pics de diffraction [52].

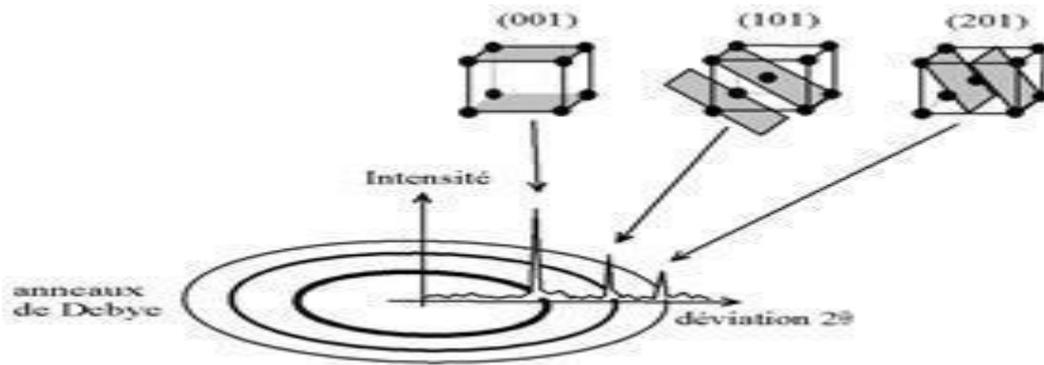


Figure III-1 : représentant les indices de Miller

Le résultat de la caractérisation par DRX de notre échantillon boue de gazole est donné sur la figure ci-dessous :

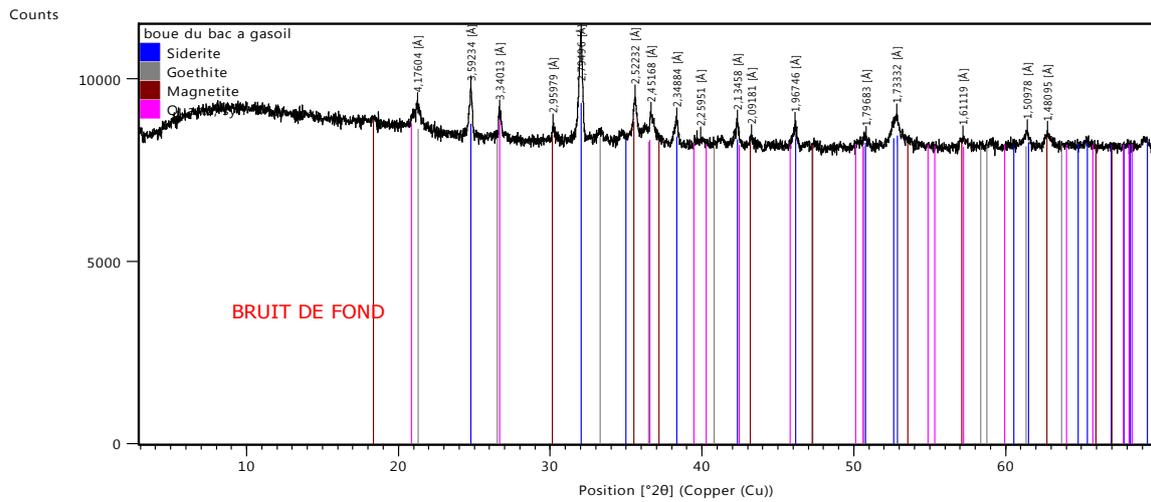


Figure III-2 : Diffractogramme de l'échantillon boue du bac a gazole.

D'après cette analyse, notre boue contient les minéraux suivants :

- Sidérite             $FeCO_3$
- Goethite            $Fe_3O_4(OH)$
- Magnétite         $Fe_3O_4$
- Quartz              $SiO_2$

❖ la Sidérite est une espèce minérale composée de carbonate de fer de formule brute  $FeCO_3$  avec des traces de Mg ; Mn ; Ca ; Co ; Zn qu'on a pu confirmer par analyse ICP voire le Tableau III-6. En revanche, la substitution calcium par fer est limitée en raison de la différence des rayons ioniques [53]. La figure III-2 montre qu'il n'y a aucun pic de diffraction apparent dans la région  $2\theta=2^\circ$  à  $18^\circ$ . Les régions d'apparition du carbonate de fer ( $FeCO_3$ ) sont représentées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III-2-** Régions d'apparition du carbonate de fer  $FeCO_3$

Position $2\theta(^\circ)$	La distance interarticulaire (Å)
24.7	3.59234
32	2.79196
38.3	2.34884
42.3	2.13458
46.1	1.96746
50.7	1.79683
52.7	1.73332
61.5	1.50978

❖ La Goethite est une espèce minérale, variété d'oxyhydroxyde de fer(III), polymorphe  $\alpha$  du composé  $FeO(OH)$  avec des traces de Mn et  $H_2O$  [56]. Les régions d'apparition d'oxyhydroxyde de fer(III) sont représentées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III-3-** Qui représente les régions d'apparition d'oxyhydroxyde de fer(III)

Position $2\theta(^\circ)$	La distance interarticulaire (Å)
21.2	4.17604
26.7	3.34013
52.9	1.73332
61.4	1.50978

- ❖ La Magnétite est une espèce minérale composée d'oxyde de fer(II,III), de formule  $Fe_3O_4$  (parfois écrit  $FeO \cdot Fe_2O_3$ ), avec des traces de magnésium Mg, de zinc Zn, de manganèse Mn, de nickel Ni, de chrome Cr, de titane Ti, de vanadium V et d'aluminium Al. La magnétite est un matériau ferrimagnétique [57]. Les régions d'apparition de la Magnétite sont représentées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III-4-** Les régions d'apparition La Magnétite

Position $2\theta(^{\circ})$	La distance interreticulaire (Å)
31.1	2.95979
35.5	2.52232
43.2	2.09181
57.2	1.61119
62.7	1.48095

- ❖ Le quartz est une espèce minérale du groupe des silicates, sous-groupe des tectosilicates, composé de dioxyde de silicium, ou silice, de formule chimique  $SiO_2$ , avec des traces de différents éléments tels que Al, Li, B, Fe, Mg, Ca, Ti, Rb, Na, OH [58]. Les régions d'apparition du quartz sont représentées dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III-5-** Régions d'apparition du quartz

Position $2\theta(^{\circ})$	La distance interarticulaire (Å)
26.6	3.34013
36.5	2.45168
42.5	2.13458
50.5	1.79683
57.3	1.61119

### III-2-5-Minéralisation par micro-onde :

La première partie de cette analyse réside sur la préparation de l'échantillon pour l'analyse ICP, notre boue à l'état solide doit d'abord être mise en solution, par digestion acide.

### III-2-6- Spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES) :

Une fois l'échantillon mis en solution, il est ensuite vaporisé au cœur d'un plasma induit d'argon, qui peut atteindre des températures de 8000 °C. À une température aussi élevée, toute

substance à analyser subit une atomisation, une ionisation et une excitation thermique. Elles peuvent alors être détectées et quantifiées, avec un Spectromètre à Emission Optique (OES). L'analyse ICP-OES mesure quantitativement la teneur en éléments d'un matériau, dans une fourchette allant du ppt (partie par trillion américain, c'est à-dire par billion français) au pourcentage massique. Les éléments qui peuvent être dosés par cette méthode sont les suivants: aluminium, antimoine, argent, arsenic, baryum, béryllium, bismuth, bore, cadmium, calcium, chrome, cobalt, cuivre, étain, fer, gallium, indium, lithium, magnésium, manganèse, molybdène, nickel, phosphore, plomb, potassium, sélénium, silicium, sodium, strontium, soufre, titane, tungstène, vanadium, zinc et zirconium, Les seuls éléments qui ne peuvent être mesurés par cette méthode sont H, C, O, N et les halogènes[58].

Dans le cas de notre boue on a trouvé les éléments représentés dans le tableau ci dessous :

**Tableau III-6-** Représente les éléments dosés par ICP d'une boue de gazole

Les éléments dosés	Cd	Cr	Fe	Mn	Cu	Ni	Pb	Zn
Les longueurs d'onde appropriée (nm)	228.802	327.393	238.204	257.610	327.393	231.604	220.353	206.200

Cette analyse confirme la présence de l'élément fer qu'on a détecté par l'analyse DRX, et d'autres éléments qui sont plus toxiques et qui ont un impact négatif sur l'environnement et la santé.

## **CONCLUSION**

## **CONCLUSION**

Au cours de notre étude, nous avons effectué un contrôle de qualité du gazole commercialisé en Algérie en réalisant l'analyse des paramètres physico chimiques les plus déterminants. Les résultats de ceux-ci nous ont renseignés sur la qualité de notre carburant qui est conforme aux normes exigés (voir le tableau de l'annexe). On conclut que notre échantillon gazole étudié pourrait être distribué et commercialisé.

Dans la deuxième partie, nous avons effectué une étude sur le résidu de gazole appelé boues, plus précisément sur sa composition chimique. Les résultats obtenus sur les boues montrent qu'ils se composent de Cd, Cr, Fe, Mn, Cu, Ni, Pb, Zn, et ses dernier sont très toxiques et ont un impact négatif sur la santé humaine et sur l'environnement en général.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :**

[1] : BENOIT Samuel Conseil en Energie , article Origine et formation des gisements de pétrole, types de pétrole , année 2007 - 2019

[2]: Livres : Pétrole Et Gaz naturel, P.-R. Bauquis et E. Bauquis, Editions Hirlé , Les nouveaux défis du pétrole, Etienne Gernelle, Editions Milan,L'enjeu du pétrole, John Farndon, Editions Gallimard,La vie après le pétrole, Jean-Luc Wingert, Editions Autrement

[3]: J-P .WAUQUIER . "Le raffinage du pétrole: pétrole brut, produits pétroliers et schémas de fabrication". Tome 1, Éditions OPHRYS, 1994.

[4]: J-C.GUIBET. "Les carburants et la combustion- Composition et caractéristiques des carburants ". BM 2520 Techniques de l'ingénieur, pp. 3-4. 2000.

[5]: G.lefebvre, chimie des hydrocarbures tom1, édition technip, 27rue ginoux,1978, p13.

[6]: É. TECQUÉ, C. TRAVERS. "Pétrole". BE 8520 Techniques de l'ingénieur, pp.1-16. 2010

[7]: BELGHIT Chafik, « Nouvelles Corrélations pour la détermination des propriétés physique et thermodynamiques des hydrocarbures et des fractions pétroliers » université mai Guelma, 2018/2019

[8] :G.LEFEBVRE, 'chimie des hydrocarbures', technip, 1978, p54

[9]: Anonyme, Raffinage - Péโตรchimie - Gaz - Énergies Nouvelles, p. 41 à 49

[10] : Livre, Pétrole Et Gaz naturel, P.-R. Bauquis et E. Bauquis, Editions Hirlé

[11] : Energy Statistics Yearbook Annuaire des statistiques de l'énergie ;2010, United Nations Nations Unies New York, 2013,pp 19

[12]: J.-P .WAUQUIER . "Le raffinage du pétrole: pétrole brut, produits pétroliers et schémas de fabrication". Tome 1, Éditions technip 27 rue Ginoux 75737 paris Cedex, 1994,p 215

[13]:Manuel sonatrach (centre de recherche et développement bomrdés) définitions pp 12

[14]:Patrick, Problèmes de carburant diesel le plus courant

[15] Article, Propriétés chimiques - Effet du plomb sur la santé - Effets du plomb sur l'environnement

[16] : Article, Propriétés chimiques - Effets du Cadmium sur la santé - Effets du cadmium sur l'environnement

[17] : Article, Propriétés chimiques - Impact du chrome sur la santé - Impact du chrome sur l'environnement

[18] : Article, Propriétés - Effets du fer sur la santé - Effets du fer sur l'environnement

[19] : Propriétés chimiques - Impact du nickel sur la santé - Impact du nickel sur l'environnement

[20] : Article Propriétés chimiques - Effets du zinc sur la santé - Impact du zinc sur l'environnement

[21] : Manuel d'entreprise NAFTAL .Recueil De Normes Algériennes –produit pétroliers Carburants

[22] : PETIT LEXIQUE PÉTROLIER :<https://mag.additifcarburant.fr/petit-lexique-petrolier-ordre-alphabetique/> ,consulté le 09/05/2019

[23]:J.WEISSMANN, 'Carburants et combustibles pour moteurs à combustion interne',Édition Technip Paris, 1970.

[24] : D r. Mohamed BENCHERIF, Moteurs à Combustion Interne, Combustion et Eléments de Carburation, POLYCOPIE Université des Sciences et de la Technologie d'Oran -, 2018, p52

[25] : J.-C. GUIBET. "Caractéristiques des produits pétroliers". K325 Techniques de l'ingénieur, pp. 2-7. 1997.

[26] : Norme français Homologuée page 472 NF 60-103  
[27]:GENERALITES SUR LA LIXIVIATION Lien :  
<http://www.africmemoire.com/part.3-chapitre-ii-generalites-sur-la-lixiviation-1129.html>,  
consulté le 23/05/2019 a 11h04

[28] : Manuel Sonatrach division technologie et développement NF EN 12457-2 :2002 pp  
10

[29] : Jean Rodier, Bernard legube, Nicole Merlet,et coll, 'l'analyse de l'eau' ,9  
émeédition 'Entièrement mise à jours', 2009,pp 986-987

[30] : Manuel centre de recherche et développement (CRD)'traitement des eaux ', pp 40

[31] : Jean Rodier, Bernard legube, Nicole Merlet,et coll, 'l'analyse de l'eau' ,9 éme  
édition 'Entièrement mise à jours', 2009,pp 979

[32]: J. W. Jeffry, Method in X-R Cristallography ET Radiographie, 2000.

[33]: M. W. Buerger, In X-R Cristallography, J. Wilen and Sons New York, INC, 1958.

[34]: J. Krier, N. Broil, Enasais. Laboratoire Métallurgie, Corresion, Matériaux, 24  
boulevard

de la Victoire 67000Strasbourg.

[35]: manuel sontrach étude sur la diffraction des rayons x (DRX) département géologie,  
2007, pp 14

[36]: BERGHOF, Minéralisation par Micro-onde - gazettelabo.fr, Octobre 2007 - n°125

[37]: Yvette Sèdjro TANKPINOU KIKI, thèse'caractrisation minéralogiques, thermique  
et microscopique de sols fins en technique routière, 2016, p45

[38]:Article, Spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-OES/MS), analyse ICP

[39]: manuel sontrach« Spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute  
frquence (ICP-OES) », édition anfor 2014 ; pp 17

[40]: Daniel BALLERINI, Jean-Claude GUIBET, Xavier MONTAGNE, « CARBURANTS», Encyclopædia Universalis

[41]: Products, A.C.D.o.P. and Lubricants, Standard Test Method for Distillation of Petroleum Products at Atmospheric Pressure: ASTM International.2016.

[42]: Jean-Pierre Wauquier, livre LE Raffinage du pétrole. Tome 1. Pétrole brut. Produits pétroliers. Schémas de fabrication, édition TECHNIP publication de l'Institut français du pétrole ,27rue GINOUX 57737 PARIS CEDEX 15, 1994, pp 327

[43]: PETIT LEXIQUE PÉTROLIER : <https://mag.additifcarburant.fr/petit-lexique-petrolier-ordre-alphabetique/>

[44]: J.-C. GUIBET. "Carburants et combustible liquides". A 1 730 Techniques de l'ingénieur, pp. 16- 17. 1988.

[45]: J.-M. STELLMAN. "Encyclopédie de sécurité et de santé au travail". Vol 3, pp. 78.9-78.12. International Labour Organisation, 2002.

[46]: J-C. GUIBET. " Carburants et moteurs : Technologies, énergie, environnement". Tomes 1 et 2, pp. 339-375. Éditions Technip, 1997.

[47]: T .GAYET. "Présence d'eau dans les gazoles". MécaTech produits de maintenance haute performances: lubrifiants spéciaux, pp. 5- 6. 2005.

[48]: École national des hydrocarbures boumerdess, thèse ingénieurat désulfuration de gazole par oxydation l'hydro-peroxyde d'hydrogène en présence de peroxy-complexe bevanabium, 2010/2011.

[49]: Manuel Sonatrach division technologie et développement NF EN 12457-2 :2014 pp 1

[50]: Généralités sur la lixiviation Lien : <http://www.africmemoire.com/part.3-chapitre-ii-generalites-sur-la-lixiviation-1129.html>, consulté le 23/O5/2019 a 11h04

**[51]: KOUASSI A.E, AHOUSI K.E, KOFFI Y.B, KOUAME I.K.,SORO N, BIEMI J.CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU LIXIVIAT ;D'UNE DECHARGE DE L'AFRIQUE DE L'OUEST, 2014, pp 72-80**

**[52]: Alain TRUC, Traitements tertiaires des effluents industriels, technique de l'ingénieur**

**Date de publication : 10 oct. 2007**

**[53]: Article virginie, diffractomètre des rayons x drx.txt. Dernière modification2016/05/31 12:34**

**[54] : H. A. STALDER, A. WAGNER, S. GRAESER, P. STUKER, classification des minéraux ,**

**Mineralienlexikon der Schweiz, Wepf, Bâle, 1998, p. 178**

**[55] : The Handbook of Mineralogy, John W. Anthony, Richard A. Bideaux, Kenneth W. Bladh, and Monte C. Nichols, and published by Mineral Data Publishing Volume III, 1997,**

**[56]: Lowenstam HA (1962) Magnetite in denticle capping in recent chitons (Polyplacophora). Bull. Geol. Soc. Am. 13 , 435-438**

**[57] : Metals handbook, vol. 10 : Materials characterization, ASM International, 1986, 1310 p. (ISBN 0-87170-007-7), p. 344)**

**[58]:Article, Docteur Maurice Grynfogel ,Spectrométrie de masse à plasma induit (ICP-OES/MS), analyse ICP,**

## Annexes :

**Tableau : Les normes d'analyses pour Gazole.**

Caractéristiques	Unités	Méthodes	Normes Algériennes	Limite Minimale	Limite Maximale
Densité à 15°C	-	ASTM D 1298	NA 417	0,810	0,860
Aspect	-	ASTM D 4176-04	ASP Visuelle	Limpide	
Couleur	-	-	NA 1145	-	2,5
Point Eclair Pensky Martin	°C	ISO 2719	NA 2658	55	-
Point d'écoulement Hiver du 01/11 au 30/03	°C	ASTM D 97	NA 2660	-	-12
Eté du 01/04 au 30/10				-	-7
Distillation 65% Vol	°C	ASTM D 86	NA 1445	250	-
90% Vol				-	350
PF				-	390
Résidus				%Vol	-
Teneur en Eau	%Vol	ASTM D 95	NA 421	TND	
Viscosité à +20°C	Cst	ASTM D 445	NA 1443	-	9
Indice de cétane	-	ASTM D 976	NA 8117	48	-

## **Historique de NAFTAL :**

Issue de SONATRACH, (Société Nationale pour la Recherche, Transport, Production, Transformation, la Commercialisation des Hydrocarbures), l'entreprise nationale de raffinage et de distribution de produits pétroliers (ERDP) a été créée par le décret N°80-101 du 06 avril 1981. Entrée en activité le 01/01/1982, elle est chargée de l'industrie de raffinage et de la Distribution de produits pétroliers. Le 04 mars 1985, les anciens districts (carburants, lubrifiants, pneumatique et bitume) ont été regroupés sous le nom UND (unité NAFTAL de distribution). En aout 1987, l'activité raffinage est séparée de la distribution, conformément au décret n° 87-189 du 25 août 1987 modifiant le décret n° 80-101 du 06 avril 1980, modifié, portant la création de l'entreprise nationale de raffinage et de distribution des produits pétroliers, il est créé une entreprise nationale dénommée « Entreprise nationale de commercialisation et de distribution de produits pétroliers », sous le sigle de « NAFTAL ». A partir de 1998, elle change de statut et devient société par action, au capital social de 6 650 000 000 DA, filiale soit 100% de SONATRACH. Le 01 janvier 2000 l'activité GPL enfûtage est séparée de l'activité CLP. Par décision N° S770 du 03 janvier 2004, il a été procédé à la dissolution des districts CLP et création des districts commercialisation. Le 29 juillet 2002, NAFTAL a augmenté son capital social de 6,65 milliards de DA à 15,65 milliards de DA .A partir du 01 décembre 2006 l'activité carburant et séparée de l'activité commercialisation.

## **La situation géographique :**

La structure centrale de NAFTAL est située à Cheraga, elle compte aussi plusieurs subdivisions, parmi lesquels nous comptons le district carburant de Bejaia ; il se situe a l'arrière port de Bejaia. Cette position Géographique est stratégique, du fait qu'elle a une façade vers le port ce qui lui donne l'avantage de faciliter son approvisionnement de la raffinerie par voie maritime en très quantité (approvisionnement par bateau).

## **Mission et objectif de l'entreprise :**

### **1- Mission :**

NAFTAL est chargée, dans le cadre du plan national de développement économique et social, de la commercialisation et de la distribution des produits pétroliers et dérivé, et plus précisément de : L'enfutage GPL ; La formulation de bitumes ; La distribution, le stockage et la commercialisation des carburants, GPL, lubrifiants, pneumatique et produits spéciaux ; Le transport des produits pétroliers.

### **2- Objectif :**

Afin de mener à terme sa mission principale, NAFTAL s'est tracé les objectifs suivants :

Organiser et développer la commercialisation et la distribution des produits pétroliers ; Stocker, transporter et/ou faire transporter tous produits pétroliers commercialisés sur le territoire national ; Développer les infrastructures de stockage et de distribution pour assurer une meilleure couverture du marché ; Promouvoir, participer et veiller à l'application de la normalisation et du contrôle de la qualité des produits relevant de son projet ; Procéder à toutes étude du marché de consommation; Couvrir la formation, le recyclage au perfectionnement des travailleurs ; Assurer la maintenance des équipements et matériels relevant de son patrimoine.