Université Badji Mokhtar Annaba . Algérie

Direction des Publications



Stressite Badi Notice

Revue des Sciences et de la Technologie

Volume 28 Numéro 02 , Décembre 2022

ISSN - 1111 - 4924

Revue des Sciences et de la Technologie Synthèse

Section A (Maths, Chemistry, Physics, Computer Science) Section B (Natural, Life Sciences and Medicine) Section C (Earth Sciences, Mining and Architecture) Section D (Engineering Sciences)

> **Journal Director** Pr. Mohamed Manaa Recteur de l'Université Badji Mokhtar – Annaba

Publication Director

Pr Kamel Chaoui

Editor in chief

Pr Kamel Chaoui

Editorial Board

Pr. Souad Dierad Faculty of Engineering Sciences, Process Engineering Department. Pr. Moussa Benhamza Faculty of Earth Sciences, Geology Department. Pr. Hichem Kara Faculty of Sciences, Département of Marine Sciences Pr Fatma zohra Nouri Faculty of Sciences, Department of Mathematics Pr. Malika Berredjem Faculty of Sciences, Department of Chemistry. Pr. Ali Gasmi Faculty of Sciences, Physics Department. Pr. Zine Kechrid Faculty of Sciences, Department of Biology. Pr. Kamel Djeghaba Faculty of Engineering Sciences, Mechanical Department. Pr. Mohamed Tarek Khadir Faculty of Engineering Sciences, Computer Science Department. Pr. Noureddine Doghmane Faculty of Engineering Sciences, Electronics Department. Pr. Azzedine Hani Faculty of Earth Sciences, Geology Department.

Secretary

M^{me} Wided Bouteraa IT engineer

Rédaction et Administration

Direction des Publications, University Badji Mokhtar, BP 12, Annaba, 23000, Algeria. Tel/Fax : 213 (0) 38 57 00 04 E-mail : <u>revue.synthese@gmail.com</u>

جامعة بـــاجــي مختـــار - عنـــابـــة -مديـرية النشـر

مجلة العلوم و التكنولوجيا

Sommaire

 Etude comparative des caractéristiques physico-chimiques des différents laits crus (chamelle, chèvre et vache) de la région d'El-Oued et Bougous (Wilaya d'El-Tarf)

 Otmane Rachedi Khadidja, Remadni Mouchira, Badi Yahiaouia
 1

 First principles calculations of structural, electronic and optical properties of AgAITe2 compound

 Hanene Bendjeddou, Souad Benlamari, Faiza Bendjedaa, Ali Gasmi, Sebti Ghemid, Hocine Meradji.
 12

 La compression des réseaux de neurones profonds à convolution pour l'analyse des images cardiaquescoronariennes
 19

 Potentiels aire culture du karité (*Vitellaria paradoxa* C.F Geartnspp *paradoxa*) au Togo
 14

 Atakpama Wouyo, Abalo-Sama Gnimdou Justine, Egbelou Hodabalo, Gouwakinnou Gérard Nounagnon, Dimobe Kangbéni, Samarou Moussa, Batawila Komlan^{...} Akpagana Koffi.
 31

 Décoloration du méthyl orange en présence du cuivre via un procédé Fenton-like hétérogène
 46

 Alternating flow characteristics of a regenerator under isothermal conditions
 46

Etude comparative des caractéristiques physico-chimiques des différents laits crus (chamelle, chèvre et vache) de la région d'El-Oued et Bougous (Wilaya d'El-Tarf).

Comparative study of the physicochemical characteristics of different raw milks (camel, goat and cow) in El-Oued and Bougous (Wilaya of El-Tarf) region.

OtmaneRachediKhadidja*, RemadniMouchira,BadiYahiaouia

Département de Chimie, Université Chadli BendjedidEl-Tarf, Faculté des sciences et de la Technologie,PB 73, El-Tarf, Algerie, 3600.

Info. Article

RESUME

Historique de l'article

Received 20/07/2022 Revised 06/09/2022 Accepted 06/09/2022

Mots-clés:

Propriétés physico-chimiques, lait cru, chèvre, vache, chamelle Le lait est considéré comme un aliment complet et équilibré du fait de sa richesse en plusieurs éléments nutritifs (protéines, lipides, sels minéraux, lactoses et vitamines). Afin de révéler les différentes caractéristiques physicochimiques de trois espèces du lait (chèvre, vache, chamelle) issu de deux régionsalgériennes (El-Oued et Bougous), une étude comparative de leurs propriétés physicochimiques a été effectuée. Cette étude compris la mesure de conductivité, de pH, d'acidité, dosage de protéine, le test d'amidon, ainsi que la détermination de la matière sèche, la teneur en cendres et en eau, et la concentration massique en (Cl-).L'étude comparative a montré que le pH et la teneur en matière sèche des trois laits sont proches, L'acidité et du lait de chamelle est plus élevée que celle du lait de vache et chèvre. D'autre part, la conductivité et la teneur en matière protéique du lait de chamelle sont très supérieures que les deux autres laits. Le lait de vache est plus riche en eau et moins riche en cendre par rapport au deux autres laits. Les résultats de dosage de (Cl⁻) révèlent que les trois laits ne sont pas mammiteux.

Keyword:

Physico-chemical properties, raw milk, goat, cow, camel

ABSTRACT

Milk is considered as complete and balanced food because of its high number of nutrients (proteins, fats, minerals, vitamins and lactose). In order to reveal the different physicochemical characteristics of three milk's species (goat, cow, camel) from two different Algerian regions (El-Oued and Bouguos), a comparative study of their physicochemical properties has been carried out. This study included measuring conductivity, pH, acidity, titration of proteins, starch test as well as determination of dry matter, ash and water content and the mass concentration of (CI'). The comparative study has shown that the pH and dry matter content of three milks are close. The acidity of camel's milk is higher than that of cow and goat milk. On the other hand, the conductivity and protein matter of camel's milk are far above the other two milks. The cow's milk is richer in water and less rich in ash compared to other two milks. The results of chloride's titration reveal that the three milks are not mastitis.

* AuteurCorrespondant:

Email :k.otmanerachedi@yahoo.cometotmane-rachedi-khadidja@univ-eltarf.dz

1. INTRODUCTION

L'Algérie est un pays de tradition laitière. Le lait et les produits laitiers constituent un produit de base de l'alimentation des algériens, ils sont intéressants d'un point de vue nutritionnel, particulièrement lelait qui constitue 65,5 % des protéines consommés d'origine animale [1]. Même si le lait de quelque espèce de mammifères possède des qualitésnutritives supérieures. La vache assure de loin la plus grande part de la production mondial (90%) même en pays tropicaux (70%), ce qui rend le lait de vache est de loin le plus connu [2].La composition physicochimique du lait, la couleur et la saveur sont variables selon l'espèce de l'animal laitier, la race, l'âge et l'alimentation, ainsi que le stade de lactation, la parité (nombre de parturitions), le système d'exploitation, l'environnement physique et la saison. Ces paramètres permettent d'avoir différents produits laitiers (vache, brebis, bufflonne, chèvre, yak, équin et chamelle) [3].

L'objectif de ce travail est de faire une étude comparative de la qualité physico-chimique entre trois types de lait issu de deux régionsalgériennes différentes (vache, chèvre) issu de la région de Bougous qui appartienne à la wilaya d'El-Tarfet chamelle issu de la wilaya d'El-Oued.

2. METHODOLOGIE DE RECHERCHE

2.1. Echantillonnage matériels et prélèvements

Trois échantillons du lait cru provenant de trois types d'animaux laitiers (vache, chèvre et chamelle) sains ont été prélevés frais dans différentes régions d'Algérie : lait chèvre et vache (commune de Bougous qui appartient à la wilaya d'El-Tarf), ainsi que le lait de chamelle (Wilaya d'El-Oued). Lors de prélèvement certaines règles ont été prises en considération telles que le lavage des mains et de la mamelle de l'animal avant la traite, Porter des gants stériles durant la traite, Eliminer les premiers jets de chaque quartier. Juste après la traite du lait, il a été transporté via le laboratoire, où toutes les règles d'hygiène ont été respectées et conservés dans un réfrigérateur.

Espèce	Age	Période d'étude	Région	Alimentation
Chèvre	2 ans	Février au Mars 2022	Bougous(wilaya d'El-Tarf)	Plantes sauvages, Pain et dattes séchées, L'orge, Foin
Vache	2 ans	Février au Mars 2022	Bougous (wilayad'El-Tarf)	Fibre, Foin, Pain séchées, divers herbes
Chamelle	2 ans	Février au Mars 2022	Wilayad'El-Oued	plantes salées ou épineuses, Buissons, arbustes

Tableau .1. Echantillons de laits collectés.

Cette étude consiste à mesurer la conductivité, le pH et l'acidité, le dosage de protéine et le test d'amidon, ainsi que la détermination de la matière sèche, la teneur en eau, les cendres et la concentration massique en chlorure (CI) par conductimétrie. Le tableau. 2 regroupe les différents paramètresphysicochimiques mesurés ainsi que les méthodesutilisées.

Paramètres	Abréviations	Unités	Matériel et Méthodes analytiques
pН	pН	/	pH-mètre Adwa (AD 1000) MANAD100009/14
Acidité	/	Degré Dornic (°D)	Titrage par NaOH (0.1M)
conductivité	σ	mS/cm	Conductimètre Adwa (AD 3000) 906345
matièresèche (MS)	MS	g/L	- Étuve (memmertModel 100-800) à 105°C pendant 5 heures, - Dessiccateur, - Balance de précision (Ohaus)
TeneurH ₂ O	/	%	Dessiccation par évaporation de l'eau. norme d'AFNOR
Cendres	/	g/L	- Four à moufle 550 °C,- Balance, - Dessiccateur, Après détermination de MS, remettre les creusets en porcelaine dans le four pendant 5 h, pesage après refroidissement
Chlorure	Cl ⁻	g/L	Dosage conductimétrique de (20 mL de lait frais+ 250 mL d'eau distillée + quelques gouttes d'acide nitrique concentré)par AgNO ₃ (10 ⁻² M)
Test d'amidon	/	/	Chauffageen quelques minutes à 70°C, puis ajouter quelques gouttes de I_2 . Lors de virement de coloration au bleu brick, on peut considérer le test comme positif
Protéines		g/L	- Balance - Spectrophotomètre (Jenway 6300),- RS 232

Tableau 2. Paramètres mesurés et méthodes analytiques utilisées

2.2. Expression des résultats 2.2.1.Détermination de l'acidité

La valeur en acidité titrable est donnée par l'expression suivante :

Acidité Doronic (°D) = V*10

avec V est le volume du titrant consommé en ml (1 ml de NaOH = 10° D).

2.2.2.Taux de matière sèche

La matière sèche (MS) est égale à : $MS = \frac{(m_1 - m_0)*1000}{V}$

 m_0 et m_1 sont respectivement la masse en grammes de la boite de pétri vide et la masse en grammes de la boite de pétri avec le résidu après dessiccation et refroidissement, notons que Vest le volume en millilitres de la prise d'essai.

2.2.3.Détermination de la teneur en eau

La teneur en eau est exprimée en pourcentage en masse, elle est calculée selon la formule suivante : H% =

$$\frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_0)}$$

 m_0 , m_1 et m_2 sont respectivement la masse en (g) de la boite de pétri vide, la masse en (g) de la boite de pétri et de la prise d'essai et la masse en (g) de la boite de pétri et du résidu après dessiccation et refroidissement.

2.2.4.Détermination des cendres

Les cendres du lait sont égales à : **Cendre** = $\frac{(m_1 - m_0)*1000}{V}$

 m_0 et m_1 sont respectivement la masse en grammes de la capsule vide et la masse en grammes de la capsule + les cendres, notons que Vest le volume en millilitres de la prise d'essai.

2.2.5.Dosage des protéines

Au cours de ce dosage nous avons d'abord préparé le réactif (solution de Bradford) par la dissolution de 50 mg de bleu de coomassie(BBC) dans un mélange de 500 mL d'eau distillée, 25 mL d'éthanol (95%) et 50 mL d'acide ortho-phosphorique (85%). Et préparé également la solution mère (BSA)à une concentration de 1mg/mL, pour cette préparation nous avons déposé 10 mg de protéine (BSA) dans un bécher contenant 10 mL d'eau distillée, puis nous avons tracé la courbe d'étalonnage de (BSA)selon le tableau.3

Tubes à essai	1	2	3	4	5	6
BSA (µL)	0	20	40	60	80	100
H ₂ O distillée (μL)	100	30	60	40	20	0
BBC (mL)	4	4	4	4	4	4

Tableau 3. Préparation de la solution mère (BSA) [4]

La concentration sera calculée à partir de la relation suivante : $[C] = [C]_{dilution}*D$ où : [C] et $[C]_{dilution}$ sont respectivement la concentration dans l'échantillon non dilué et celle de l'absorbance (sa lecture se fait directement sur l'écran du spectrophotomètre), notons que D est le volume de dilution.

2.3. Paramètres statistiques d'une série statistique

Une série statistique peut se caractériser par 2 grands types de paramètres l'une de position et l'autre de dispersion. Notre analyse statistique consiste à déterminer la moyenne, l'écart type et le coefficient de variation de chacun des paramètres analysés. Elle a été effectuée en utilisant le logiciel Excel.

2.3.1.Paramètres de position

Ils donnent l'ordre de grandeur des observations et sont liés à la tendance centrale de la distribution. Parmi ces paramètres on trouve la médiane et la moyenne

- Moyenne

Si le nombre d'effectif total est n, l'expression de la moyenne est comme suit : $\bar{\mathbf{x}} = \frac{\sum_{i=1}^{n} \mathbf{x}_{n}}{n}$

2.3.2.Paramètres de dispersion

Ils montrent la manière dont les observations fluctuent autour de la tendance centrale. On trie dans l'ordre croissant les n valeurs $x_i : x_1, x_2 \dots x_{n-1}, x_n$. Parmi ces paramètres on peut citer les quartiles, l'écart type, la variance et le coefficient de variation.

- Ecart type

Est le plus utilisé des paramètres de dispersion, si le nombre d'effectif total est n, la formule de l'écart

type est comme suit :
$$\boldsymbol{\sigma} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

- Coefficient de variation (CV)

Il représente une sorte d'écart-type relatif pour comparer les dispersions indépendamment des valeurs de la variable. Il s'exprimesouventenpourcentage.

$CV = \frac{\text{écart type}}{\text{moyenne}}$

Le coefficient de variation permet de comparer notamment la précision de différentes mesures effectuées avec le même appareil.

ANALYSIS ET RESULTATS 3.

3.1. pH

Tableau.4.Résultats de pH des trois types de lait cru étudiés

	Valeurs du pH				
	Lait deLait deLait dchèvrevachechame				
Echantillon 1	6.30	6.25	5.87		
Echantillon 2	6.36	6.5	5.87		
Echantillon 3	6.8	6.8	5.86		
Valeurmoyenne(X)	6.486	6.516	5.866		
Ecart-type (σ)	0.222	0.224	0.004		
Coefficient de variation (CV) %	0.034	0.034	0.001		

Les résultats du pH montrent que la valeur moyenne du pH du lait vache (6.516 ± 0.224) est plus élevée que celui de lait de chèvre et lait de chamelle, avec une moyenne respectivement (6.486 ± 0.222 et $5.866 \pm$ 0.004).



Figure.1. Représentation graphique des résultats du pH des trois types de lait cru étudiés

D'après la littérature, dans le lait normal, le pH est compris entre 6,6 et 6,8 [5]. D'après Remeuf et Hanzen, le pH du lait de chèvre se caractérise par des valeurs allant de 6.45 à 6.60 et le pH du lait de vache à 20°C est compris entre 6.5 et 6.7 [6]. Selon nos résultats les valeurs du pH enregistrées sont conformes aux résultats comparativement à celles indiquées parRemeuf et Hanzen [5], [6].

3.2. Valeurs d'acidité

	Valeurs d'acidité (D°)					
	Lait deLait dechèvrevachechamelle					
Echantillon 1	18	17	20			
Echantillon 2	19	16	18			
Echantillon 3	17	16	18			
$Valeurmoyenne(\overline{X})$	18	16.333	18.666			
Ecart-type (σ)	0.816	0.471	0.943			
Coefficient de variation (CV) %	0.045	0.029	0.051			

Tableau.5.Résultats des valeurs d'acidité des trois types de lait cru étudiés

Les résultats d'acidité montrent que la valeur du coefficient de variation (CV) la plus importante est celle d'acidité du lait de chamelle (0.051%), et la plus petite est celle de lait de vache (0.029 %), avec une meilleure précision.

D'après nos résultats nous constatons que l'acidité titrable du lait de chamelle (18.666 ± 0.943) est plus élevée à celle de lait de vache (16.333 ± 0.471) et lait de chèvre (18 ± 0.816).Les échantillons de lait de chamelle analysés, présentent une acidité titrable moyenne (18.666 D°) située dans la fourchette des travaux rapportés sur le lait de chamelle [7].



Figure.2. Représentation graphique des résultats d'acidité des trois types de lait cru étudiés.

Selon la littérature l'acidité du lait de chèvre est de 14-18 D°, et le lait de vache est moins acide que le lait de chèvre avec une valeur de15-17 D° [7]. D'après nos résultats les valeurs de lait de vache enregistrées sont conformes à la littérature.

3.3. La Conductivité

Tableau.6. Résultats des valeurs de la conductivité des trois types de lait cru étudiés

	Valeurs de la conductivité (ms/cm)				
	Lait de chèvre	Lait de vache	Lait de chamelle		
Echantillon 1	9.50	10.35	16.58		
Echantillon 2	9.66	10.34	16.60		
Echantillon 3	9.70	10.30	16.62		
Valeurmoyenne(X)	9.62	10.33	16.60		
Ecart-type (σ)	0.086	0.021	0.016		
Coefficient de variation (CV) %	0.009	0.002	0.001		

Selon les résultats de conductivité obtenus (figure.3), les valeurs de la conductivité pour les trois différents laits sont variées. On observe que la valeur de la conductivité de lait de chamelle (16.60 ± 0.016 ms/cm) est la plus supérieur que les deux autres laits étudiés. Nous constatons également que les CV de la conductivité de lait chèvre et chamelle sont proches, ce qui confirme que ses mesures ont été réalisées avec une même précision



Figure.3. Représentation graphique des résultats de conductivité des trois types de lait cru étudiés

3.4. Détermination de la matière sèche (MS)

Les résultats mesures de la matière sèche confirment que la matière sèche du lait de chèvre (124.866 \pm 1.495) est plus élevée à celui de lait de vache et lait de chamelle qui sont respectivement (113.26 \pm 0.905 et 101.453 \pm 7.896).

	Matières sèche MS (g/L)				
	Lait de chèvre	Lait de vache	Lait de chamelle		
Echantillon 1	122.78	114.54	95.76		
Echantillon 2	125.61	112.62	95.98		
Echantillon 3	126.21	112.62	112.62		
Valeurmoyenne(X)	124.866	113.26	101.453		
Ecart-type (o)	1.495	0.905	7.896		
Coefficient de variation (CV) %	0.012	0.008	0.078		

Tableau.7. Résultats des valeurs de matière sèche des trois types de lait cru étudiés





Les résultats de la MS du lait de chamelle ne sont pas en accord avec les résultats affichés par Fil-Afnor [8]. En revanche, nos résultats du lait de chèvre et lait de vache sont en accord avec les valeurs représentées par ces normes, qui recommandent une teneur en extrait sec total (EST) comprise entre 102 et 125 g/L.

3.5. Teneur en eau

	Teneur en eau (%)				
	Lait de chèvre	Lait de vache	Lait de chamelle		
Echantillon 1	87	105	91		
Echantillon 2	88	88	93		
Echantillon 3	88	110	90		
$Valeurmoyenne(\overline{X})$	87.666	101	91.333		
Ecart-type (σ)	0.471	9.416	1.247		
Coefficient de variation (CV) %	0.005	0.093	0.014		

Tableau.8.Résultats des valeurs de la teneur en eau des trois types de lait cru étudiés

La meilleur précision de mesure de la teneur en eau est celle de lait de chèvre, avec un coefficient de variation (CV) est égal à 0.005 %. D'après les résultats (figure. 5), nous constatons que la teneur en eau du lait de vache (101 \pm 9.416) est plus élevée à celle de lait de chamelle et chèvre avec une moyenne égale respectivement à (91.333 \pm 1.247 et 87.666 \pm 0.471).



Figure.5. Représentation graphique des résultats de la teneur en eau des trois types de lait cru étudiés.

3.6. Détermination des cendres

Tableau.9.Résultats des valeurs de la teneur des cendres des trois types de laits cru étudiés

	Teneur cendres (g/L)				
	Lait de	Lait de	Lait de		
	chèvre	vache	chamelle		
Echantillon 1	7.90	7.62	8.11		
Echantillon 2	8	6.80	8.91		
Echantillon 3	7.84	7.23	7		
Valeurmoyenne(X)	7.913	7.216	8.006		
Ecart-type (σ)	0.065	0.334	0.783		
Coefficient de variation (CV) %	0.008	0.046	0.098		

La teneur moyenne en cendres des échantillons du lait de chamelle est égale à (8.006 ± 0.783) , ce résultat n'est pas en accord avec celle rapportée par Sboui et *al.* [9] avec 7,5 g/L. Celle du lait vache n'est pas également en accord, avec les résultats affichés par FAO [2], avec une moyenne de 9 g/L. En revanche les résultats du lait de chèvre obtenus sont en accord avec les valeurs représentées par les normes d'Afnor [10].



Figure.6. Représentation graphique des résultats de la teneur en cendre des trois types de lait cru étudiés

3.7. Test d'amidon

Tableau.10.Résultats de test d'amidon des trois types de lait crus étudiés.

Test d'amidon					
Lait de chèvre	Lait de vache	Lait de chamelle			
-	-	-			

Le test d'amidon obtenu est négatif pour les trois laits (chèvre, vache, chamelle), cette valeur est nettement inférieure à celle indiquée par Afnor [10].

3.8. Dosage des ions chlorure (Cl⁻) par conductimètrie

3.8.1.Détermination de la concentration massique en ions [Cl⁻] dans le lait de vache



Figure.7. Courbe de titrage des ions chlorure dans le lait de vache $n_{Cl^-} = n_{Ag^+} = [Ag^+] V_E = 0.01 (10^{-2}) = 10^{-4} \text{ mol}$

Le nombre de mole des ions chlorure dans un litre de lait de vache sera : $[Cl^-] = \frac{10^{-4}(1000)}{20} = 5 \ 10^{-2} \text{mol/L}$ La concentration massique des ions chlorure dans un litre de lait de vache sera : $[Cl^-]_{\text{massique}} = 5 \ 10^{-2} \ (35,5) = 177.5 \ 10^{-2} = 1.775 \ \text{g/L}$ La valeur de $[Cl^-]_{\text{massique}}$ est différente de 1,4, donc ce lait n'est pas mammiteux.

3.8.2. Détermination de la concentration massique en ions [Cl] dans le lait de chèvre



Figure.8.Courbe de titrage des ions chlorure dans le lait de chèvre $n_{Cl} = n_{Ag+} = [Ag^+] V_E = 0.01 (12 \ 10^{-3}) = 12 \ 10^{-5} \text{ mol}$

Le nombre de mole des ions chlorure dans un litre de lait de chèvre sera : $[Cl^-] = \frac{12 \ 10^{-5}(1000)}{20} = 6 \ 10^{-3} \ mol/L$ La concentration massique des ions chlorure dans un litre de lait de chèvre sera : $[Cl^-]_{massique} = 6 \ 10^{-3} \ (35,5) = 213 \ 10^{-3} = 0.213 \ g/L$ La valeur de $[Cl^-]_{massique}$ est différente de 1,4, donc ce lait n'est pas mammiteux.

3.8. 3. Détermination de la concentration massique en ions [Cl⁻] dans le lait de chamelle



Figure.9.Courbe de titrage des ions chlorure dans le lait de chamelle n_{Cl} = n_{Ag+} = $[Ag^+] V_E$ = 0.01 (12 10 $^{-3}$) = 12 10 $^{-5}$ mol

Le nombre de mole des ions chlorure dans un litre de lait de chèvre sera : $[Cl^-] = \frac{12 \ 10^{-5}(1000)}{20} = 6 \ 10^{-3} \ mol/L$ La concentration massique des ions chlorure dans un litre de lait de chèvre sera : $[Cl^-]_{massique} = 6 \ 10^{-3} \ (35,5) = 213 \ 10^{-3} = 0.213 \ g/L$ La valeur de $[Cl^-]_{massique}$ est différente de 1,4, donc ce lait n'est pas mammiteux.

3.9. Dosage de protéine

3.9.1.Courbe d'étalonnage

Cette courbe peut être tracée selon les valeurs de la densité optique (DO) de chaque concentration de BSA pour les différents tubes à essai. D'abord nous avons préparé un tube témoin (100 μ L d'eau + 4 mL de BBC), ensuite nous avons calculé son absorbance (ou DO), qui est égal à 0.609.

Tableau. 11. Densité optique de différents tubes à essai de BSA						
Tubes à essai	1	2	3	4	5	6
BSA (mg/mL)	0	20	40	60	80	100
DO	0	0.195	0.220	0.490	0.600	0.749



Figure.10.Courbe d'étalonnage de Bradford

3.9.2. Calcul de l'absorbance de différent lait

Nous avons calculé l'absorbance à différentes dilutions $(\frac{1}{10}, \frac{1}{100}, \frac{1}{1000})$. Les résultats sont regroupés dans le tableau.12

	A	A	près dilut	ion
	Avant	1	1	1
	dilution	$\overline{10}$	$\overline{100}$	1000
Lait de vache	1.667	0.484	0.700	0.741
Lait de chèvre	1.946	0.281	0.400	0.470
Lait de chamelle	1.931	0.848	0.856	0.858

Tableau.12.Densités	optiques	de trois	types	de laits	étudiés
---------------------	----------	----------	-------	----------	---------

3.9.3. Détermination de concentration de protéine

Selon la droite de la courbe d'étalonnage y = 0.0075 x + 0.0021, ce qui donne : $x = \frac{y - 0.0021}{0.0075}$ Avec x et y sont respectivement, la concentration de protéine et l'absorbance. Dans notre travail, nous avons pris en considération le cas de dilution $(\frac{1}{10})$ **3.9.3.1. Concentration de protéine dans le lait de vache** $[Protéine]_{Vache dil} = \frac{D0 - 0.0021}{0.0075} = \frac{0.484 - 0.0021}{0.0075} = 64.253$ $[Protéine]_{Vache} = [Protéine]_{Vache dil} *10 = 64.253 * 10 = 642.53 \text{ mg/mL} = 642.53 \text{ g/L}.$

3.9.3.2. Concentration de protéine dans le lait de chèvre

 $[Protéine]_{Chèvre dil} = \frac{DO - 0.0021}{0.0075} = \frac{0.281 - 0.0021}{0.0075} = 37.187$ [Protéine]_{Chèvre} = [Protéine]_{Chèvre dil} *10 = 37.187 * 10 = 371.87 mg/mL = 371.87 g/L.

3.9.3.3. Concentration de protéine dans le lait de chamelle

 $[Protéine]_{Chamelle dil} = \frac{D0 - 0.0021}{0.0075} = \frac{0.848 - 0.0021}{0.0075} = 112.787$ $[Protéine]_{Chamelle} = [Protéine]_{Chamelle dil} *10 = 112.787 * 10 = 1127.87 \text{ mg/mL} = 1127.87 \text{ g/L}$

Nos résultats montrent que le lait chamelle contient plus de protéine que le lait de vache et de chèvre.

4. CONCLUSION

Au cours de ce travail nous avons réalisé une étude qui vise à évaluer les caractéristiques physicochimiques des trois espèces laitières (vache, chèvre et chamelle) sains ont été prélevés frais dans différentes régions d'Algérie au premier stade de lactation. Les analyses effectuées ont portées sur le pH, l'acidité, la conductivité, la matière sèche, la teneur en eau, les protéines. L'analyse physico-chimique a montré que le pH des trois laits est proche. L'acidité Dornic du lait de chamelle est égale à (18.67D°), elle est plus élevée par rapport au lait de chèvre et vache. La conductivité du lait de chamelle (16.60ms/cm), parait légèrement plus élevée par rapport aux deux types du lait analysés qui semblent presque similaires. Cependant, le lait de vache présente la teneur en eau la plus élevée à celle de lait de chamelle et chèvre.Le lait de chamelle présente le taux le plus élevé en cendre (8.006g/L) ainsi qu'en protéines totales (1127.87g/L) face aux laits de chèvre et vache. D'autre part, La teneur en matière sèche totale du lait de chèvre est égale à (124.866 g/L), elle semble plus élevée par rapport aux deux types du lait analysés. Enfin, le dosage des ions chlorure (Cl⁻) d'un lait par conductimétrie montre que les trois laits ne sont pas mammiteux.

A la lumière de ces résultats, on peut conclure que, les paramètres physico-chimiques étudiés, répondent aux normes. Donc les trois laits sont de qualité physico-chimique acceptable.

REFERENCES

- [1]Amellal R., 1995. La filière lait en Algérie : entre l'objectif de la sécurité alimentaire et la réalité de la dépendance. In : Les agricultures maghrébines à l'aube de l'an 2000Allaya M. (Eds), Montpellier (CIHEAM), Vol 14, 229-238.
- [2] Le lait et les produits laitiers dans la nutrition humaine, 1995. Food and Agriculture Organization, Alimentation et nutrition, n°28, Rome.
- [3].Gaucher I., Mollé D., Gagnaire V. & Gaucheron F., 2008. Effects of storage temperature on physico-chemical characteristics of semi-skimmed UHT milk, *Food Hydrocolloids*, Vol 22, 130-143.
- [4] SIFI K., Dosage de protéines Bradford 1976
- [5] Dumpler J., Huppertz T. & Kulozik U., 2020. *Invited review:* Heat stability of milk and concentrated milk: Past, present, and future research objectives, *Journal of Dairy Science*, Vol 103, 10986-11007.
- [6] Remeuf F., 1994. Relations entre les caractéristiques physico-chimiques et aptitudes fromagères des laits, *Recueil de Médecine veterinaire*, Vol 170, 359-365.
- [7]Park W., Zhang H., Zhang B. & Zhang L., 2006. Mare milk. In: *Handbook of milk of non-bovine mammals* Park and Haenlein. (Eds), Black wellpublishingprofessional, USA, 275-296.
- [8]Fédération internationale du lait, Association française de normalisation (FIL-AFNOR), 1986.
- [9] Sboui A., Khorchani T., Djegham M. &Belhadj O., 2009. Comparaison de la composition physicochimique du lait camelin et bovin du Sud tunisien ; variation du pH et de l'acidité à différentes températures, *Afrique Science*, Vol 5, 293-304.
- [10] Contrôle de la qualité des produits alimentaires –Analyse sensorielle, 1995. Association française de normalisation (AFNOR), 5^{ème} Ed.

First principles calculations of structural, electronic and optical properties

of AgAlTe₂ compound.

Hanene Bendjeddou¹, Souad Benlamari², Faiza. Bendjedaa², Ali. Gasmi¹, Sebti. Ghemid², Hocine. Meradji^{2*}

¹ Laboratoire LPS, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Badji Mokhtar BP 12, 23000 Annaba Algérie

² Laboratoire LPR, Département de Physique, Faculté des Sciences, Université Badji Mokhtar BP 12, 23000 Annaba Algérie

Info. Article	ABSTRACT
<i>Historique de l'article</i> Received 27/09/2022 Revised 20 /12/2022	We have conducted a first-principles study on the structural, electronic and optical properties of AgAlTe ₂ chalcopyrite compound using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on the density functional theory. Generalized gradient approximation as proposed by Wu-Cohen (WC-GGA) was used for treatment of exchange-correlation effect in
Accepted 21/12/2022	calculations. Additionally, the Tran-Blaha modified Becke–Johnson (mBJ)
<i>Keyword:</i> DFT, FPLAPW Band gap, Dielectric function	potential was also employed for electronic properties due to that it gives very accurate band gap of solids. The optimized equilibrium structural parameters (a, c, and u) are in reasonable agreement with theoretical and experimental data. The calculated band structure reveals a direct band gap (Γ - Γ) for the interested compound. Furthermore, optical properties such as complex dielectric function, refractive index and reflectivity spectra of the titled compound were studied and analysed for incident electromagnetic waves in an energy range up to 15 eV. Several calculated results have been compared with available experimental and other theoretical data.

* Corresponding author: Hocine Meradji Email: hmeradji@yahoo.fr

1. INTRODUCTION

I-III-VI₂ chalcopyrite compounds (I = Cu or Ag; III = Al, Ga, or In; VI = S, Se, or Te) are attractive candidates for photocathodes in photoelectrochemical (PEC) systems because of their high optical absorption coefficients, selectable band gaps as well as some unique electrical and optical properties [1-5]. They have attracted considerable attention due to their potential use in optoelectronic and nonlinear optical devices. These kinds of materials have fascinating electronic and optical properties as well as wide transparency band in visible and infrared regions [6]. The valance band structure of such compounds is quite favourable for thermoelectric application, and several of them are promising thermoelectric materials [7]. The silver based Ag-III-VI₂ compounds crystallize in chalcopyrite structure phase with space group No. 122 (I 4 2d), which is typically formed by two zinc-blende unit cells with nearly the same arrangement of anions while different cation sites. In solar cell applications, chalcopyrites are predicted to be very efficient and to have a life-time in outer space fifty times as long as that of Si-based solar cells [8]. Wide band gap chalcopyrites such as $AgAIX_2$ (X = S, Se, Te) are difficult to use as single junction solar cells, however, it has been shown recently that the efficiency of a solar cell could be increased by making a tandem (multi-junction) solar cell [9]. Moreover, with their low cost, high flexibility and low weight, these materials could make a good alternative to Si-based materials in the electronics industry. Our study is focused on the AgAlTe₂ which belongs to this family of chalcopyrite compounds. In the experimental side, AgAlTe₂ has been widely investigated and was found to be direct band gap semiconductor. From the theoretical point of view, G.M. Dongho et al reported first principles calculations of structural, electronic and optical properties of AgAlTe₂ using

©UBMA – 2022

the plane wave projector augmented wave method (PAW) [10]. The compound AgAlTe₂ has been investigated as photocatalyst candidate by means of Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [11]. Saeed Ullah *et al* [12] studied the structural, electronic and optical properties of this compound using full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method. In this work, the structural, electronic and optical properties of AgAlTe₂ compound has been investigated using the density functional theory (DFT) within the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method. In Sect. 2, the theoretical method is introduced and the computational details are given. Results and discussion are given in Section 3. Finally, a summary of our main results is given in Sect. 4.

2. COMPUTATIONAL DETAILS

In this work, the calculations of the structural, electronic and optical properties of AgAlTe₂ compound have been performed using the density functional theory [13,14] based FP-LAPW methodology [15] implemented in the WIEN 2k code [16,17]. For the structural properties, the exchange-correlation potential was treated by the Wu-Cohen generalized gradient approximation (WC-GGA) [18], whereas for determining the electronic properties, in addition to WC-GGA, modified -Becke-Johnson (mBJ) approach [19] was also adopted. This later is well known to reproduce results for band gap energy closer to experimental data. In the FP-LAPW, the primitive unit cell is divided into two regions (nonoverlapping muffin tin spheres surrounding the atomic sites and an interstitial region). In both regions, different basis sets were used to expand wave function, potential as well as charge density. In the interstitial region, the plane wave was used as a basis set and in the region of the Muffin tin spheres, spherical harmonic multiplied with atomic-like wave functions were used. To expand the plane-wave basis set, the value of the R $_{MT}K_{max}$ equal to 8 was used (R_{MT} is the smallest muffin-tin radius in the unit cell) whereas the expansion of the wave functions in the atomic spheres, the maximum value of the l is taken as 10. The potential and the charge density were Fourier expanded up to $G_{\text{max}} =$ $12(\text{Ryd})^{1/2}$. The muffin-tin radius R_{MT} was assumed to be 2.20, 2.35 and 2.15 a.u. for Ag, Ga and Te, respectively. Mesh of 35 special k-points was used in the irreducible wedge of the Brillouin zone for the total energy calculation. Both the plane wave cut-off and the number of k-points were varied to ensure total energy convergence.

.3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Structural properties

As first step in this study, the structural properties of AgAlTe₂ compound in the chalcopyrite crystal structure were calculated with the help of WC-GGA. In the chalcopyrite structure, the Ag, Ga and Te atoms occupy the Wyckoff positions (0, 0, 0), (0, 0, 0, 5) and (u, 0, 25, 0, 125), respectively. Thus, the cell energy depends on three geometrical parameters: E = E(a, c, u). We have calculated the energy at different volumes, keeping c/a constant. The c/a ratio is optimized by calculating c/a vs. energy, keeping the volume fixed at its minimal value. The parameter u is minimized by calculating the internal forces acting on the atoms within the unit cell until the forces become negligible by using the MINI program included in the WIEN2K code. The computed total energy-volume data are fitted to the Murnaghan's equation of state [20] to determine the ground state properties such as the lattice constant (a), the c/a ratio, the internal structural parameter (u), the bulk modulus (B) and its pressure derivative (B'). The results of our calculations are illustrated and compared with other experimental and theoretical predictions in Table 1. From this Table, the lattice parameters are slightly lower than the experimental ones, whereas they are

pressure derivative b of AgArrey compound.							
а	c/a	u	В	B'			
6.226ª	1.995ª	0.25ª	49.76 ^a	4.9ª			
6.296 ^b	1.879 ^b	0.26 ^b					
6.22 ^c	1.974 ^c	0.26 ^c	44.35°	5.0°			
6.288 ^d	1.898 ^d						
6.427 ^e	1.919 ^e						

Table 1. Equilibrium lattice parameter a (Å), c/a ratio, internal parameter u, bulk modulus B (GPa), and its pressure derivative B' of AgAlTee compound

^a this work, ^bRef [21] Exp, ^cRef [22], ^dRef [23] Exp, ^eRef [24]

 \bigcirc UBMA - 2022

in good agreement with theoretical results [22]. For the bulk modulus, it is in reasonable agreement with the available theoretical value [22]. On the other hand, the internal parameter u is in nice agreement with the available data [21,22].

3.2. Electronic properties

The study of electronic properties allows interpretation of experimental results and provides important information about the material, which can be used for development of devices based on these materials. In this section, we are interested in the calculation of energy band structure relating to the AgAlTe₂ chalcopyrite compound using the optimized lattice parameters. The band structure was calculated along the high symmetry directions in the first Brillouin zone using both WC-GGA and mBJ



Figure 1: Calculated band structure of AgAlTe₂ compound.

schemes, it is presented in Fig.1. It is noted that the maximum valence band (VBM) and the minimum conduction band (CBM) are located at the Γ point, indicating the direct band gap nature of this semiconductor compound. The obtained band gap is shown in Table 2 and compared with available data. The computed band gap with WC-GGA is underestimated compared to experiment; such an underestimation of the band gap value is typical for calculations with the GGA functional [29]. However, using mBJ scheme, the band gap is significantly improved and it is in reasonable agreement with the experimental one. The mBJ has proven to be a promising tool for accurate determination of the band gaps of semiconductors and insulators [30].

Table 2. Calculated band gap (eV) of AgAlTe2 along with available theoretical and experimental results

	Pres. work	Pres. work	Experiment	Other calculations
	WC-GGA	mBJ		
AgAlTe ₂	0.92	2.07	2.35ª	1.59 ^b , 2.27 ^c

^aRef [25], ^bRef [26], ^cRef [27, 28]

3.3. Optical properties

The study of the optical properties of solids is an important tool for understanding the interaction phenomena of light radiation with matter, including the interaction of photons with the solid. The optical properties of a material are described by the dielectric function $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ [31] where $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ are its real and the imaginary parts, respectively. The imaginary part of the dielectric function could be calculated from the momentum matrix elements of optical transitions ©UBMA – 2022 between the occupied and unoccupied electronic wave functions and the real part can be evaluated from the imaginary part ε_2 (ω) using the Kramers–Kronig relations **[32-34]**. All the other optical properties, including the refractive index $n(\omega)$, Reflectivity, and the absorption coefficient can be calculated directly from $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ **[32-34]**. For tetragonal crystal systems, we need two tensor components (parallel and perpendicular to *c*-axis corresponding to the electric field) namely $\varepsilon''(\omega)$

and $\epsilon^{-\perp}(\omega)$ to complete the description of optical properties.

For tetragonal crystal systems, we need two tensor components (parallel and perpendicular to *c*-axis corresponding to the electric field) namely $\varepsilon''(\omega)$ and $\varepsilon^{\perp}(\omega)$ to complete the description of optical properties. Fig.2 illustrates for AgAITe₂ the variation of the real part of dielectric function $\varepsilon_1(\omega)$ as a function of photon energy from 0 to 15 eV. It can be seen that the optical spectrum exhibits some anisotropy with regard to the two components of the real part. $\varepsilon_1''(\omega)$ and $\varepsilon_2^{\perp}(\omega)$ are positive up to 4.77 and 5.16 eV, respectively. Beyond these energies, they become negative revealing that in this spectral region, the material has a metallic behavior and the waves do not propagate **[35]**. Furthermore, in the ultraviolet region where $\varepsilon_1(\omega)=0$, this indicates the absence of dispersion which corresponds to maximum absorption and the reflectivity of the compound is very important. After that, $\varepsilon_1(\omega)$ slowly, increases towards zero at higher energies. The calculated static values of the dielectric function $\varepsilon_1''(0)$ and $\varepsilon_1^{\perp}(0)$ are given in Table 3 and compared to other computed ones. It is well known that a smaller energy gap yields a larger $\varepsilon_1(0)$. This can be explained on the basis of the Penn model **[36]**.

rubles. Calculated state values of optical parameters							
$\epsilon_1^{\prime\prime}(0)$	$\epsilon_1^{\perp}(0)$	n ^{//} (0)	$n^{\perp}(0)$	$R^{//}(0)$	$R^{\perp}(0)$		
9.637	9.330	3.104 3.232ª	3.05	0.262	0.256		

Tables. Calculated static values of oblical baraffeter	Table3.	Calculated	static	values	of o	ptical	parameter
--	---------	------------	--------	--------	------	--------	-----------

^a Ref[26]

Fig.3 shows the imaginary part of the dielectric function $\varepsilon_2(\omega)$ for the photons energy up to 15 eV. It is seen that the first critical point in this figure occurs at about 0.936 eV using WC-GGA. This point denotes the threshold for direct optical transitions between the highest valence band and the lowest conduction band; known as the fundamental absorption edge, it is closely related to the obtained WC-GGA band gap value of our studied compound. Beyond this critical point, the curve increases rapidly; it is due to the fact that the number of points contributing to $\varepsilon_2(\omega)$ increases sharply, more interband transitions are observed. The main peaks in the curve occur at about 3.76 and 4.17 eV for $\varepsilon_1^{\prime\prime}(\omega)$ and $\varepsilon_1^{\perp}(\omega)$, respectively. These peaks come from direct interband transitions between the different levels of the valence and the



Figure 2: Calculated real part of dielectric function versus photon energy for AgAlTe₂

©UBMA – 2022



Figure 3: Calculated imaginary part of dielectric function versus photon energy for AgAlTe₂.



Figure 4: Calculated refractive index versus photon energy for AgAlTe₂.

conduction bands. The refractive index n (ω) is an essential optical parameter related to the microscopic atomic interaction [37]. This parameter has indispensable impact in the investigation of optoelectronic properties. The plots of refractive index n (ω) are displayed in fig.4. From this figure n(ω) has the same isotropic behavior of ε_1 (ω). The calculated refractive index values are listed in Table 3. These values are closer to those obtained with the following relation $n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)}$ [38]. The difference $\Delta n = n_e - n_o$ is called birefringence of the of the medium where n_e and n_o represent the refractive index spectrum shows a very weak anisotropy ($\Delta n = 0.054$). Beyond the zero frequency limits, the refractive index increases with energy reaching a maximum value in the visible region and finally decreases with the further increase in energy.



Figure 5: Calculated reflectivity versus photon energy for AgAlTe₂.

The reflectivity spectra of this compound starts from the zero frequency which is the static part of the reflectivity. Beyond the zero frequency limit, it increases with the increase in energy having some oscillations. The static values R(0) are given in Table 3. The compound AgAlTe₂ shows reflectivity over 50%, therefore the compound can be effectively used for the shielding of high frequency ultraviolet radiations.

4. CONCLUSIONS

The structural, electronic, and optical properties of AgAlTe₂ have been studied using FP-LAPW method. The optimized lattice parameters (a, c and u) are in reasonable agreement with available theoretical and experimental data. We have confirmed that AgAlTe₂ is semiconductor material. The predict band gap value using mBJ is significantly improved over the WC-GGA and it is closer to the experimental one. The real and imaginary parts of the dielectric function, the refractive index and the reflectivity were determined for energies ranging from 0 eV to 15 eV. We found that the compound shows anisotropy along both ordinary and extraordinary directions of polarization of light. Based on its direct band gap and unique optical properties, the material is very useful for the applications in photonics and optoelectronics.

REFERENCES

[1] Ikeda S., Nakamura T., Lee S.M., Yagi T., Harada T., Minegishi T., Matsumura M.,

2011. Photoreduction of water by using modified CuInS 2 electrodes, ChemSusChem 4, 262-268.

[2] Amano F., Ebina T., Ohtani B., 2011. Photoelectrochemical hydrogen evolution using copper-indium-sulfide nanocrystalline film electrochemistry 79, 804-806.

[3] Marsen B., Cole B., Miller E.L, 2008. Photoelectrolysis of water using thin copper gallium diselenide electrodes, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 92, 1054-1058

[4] Moriya M., Minegishi T., Kumagai H., Katayama M., Kubota J., Domen K., 2013. Stable hydrogen evolution from CdSmodified CuGaSe₂ photoelectrode under visible-light irradiation, *Journal of the. American Chemical Society* 135, 3733-3735.

[5] Wang C.H., Cheng K.W., Tseng C.J., 2011. Photoelectrochemical properties of AgInS₂ thin films prepared using electrodeposition, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 453-461.

[6] Sibghat-Ullah, Murtaza G., Khenata R., and. Reshak A. H., 2014. Electronic, optical and bonding properties of MgYZ₂ (Y = Si, Ge; Z = N, P) chalcopyrites from first principles. *Materials Science in Semiconductor Processing* 26, 79-86

[7] Nielsen M.D., Ozolins V., Heremans J.P., 2013. Lone pair electrons minimize lattice thermal conductivity, *Energy and Environmental Science* 6, 570-578.

[8] O'Donnell K.P., 2014 Semiconductor spectroscopy and devices http://ssd.phys.strath.ac.uk/index.php/

[9] Bremner S.P., Levy M.Y., Honsberg C.B., 2008. Analysis of tandem solar cell efficiencies under AM1.5G spectrum using a rapid flux calculation method, *Progress in Photovoltaics Research Applications* 16, 225-233.

[10] Dongho Nguimdoa G.M. and Daniel P. Joubert,2015. A density functional (PBE, PBEsol, HSE06) study of the structural, electronic and optical properties of the ternary compounds AgAlX₂ (X= S, Se, Te), *European Physical Journal B* 88 1-10.

[11] Dan Huang, Zhiping Ju, Hua Ning, Changsheng Li, Chunmei Yao, Jin Guo. 2014. First-principles study on CuAlTe₂ and AgAlTe₂ for water splitting, *Materials Chemistry and Physics* 148, 882-886

[12] Saeed Ullah, Haleem Ud Din, G. Murtaza G., Ouahrani T., Khenata R., Naeemullah, Bin Omran S., 2014. Structural, electronic and optical properties of AgXY₂(X=Al, Ga, In and Y=S, Se, Te), *Journal of Alloys and Compounds* 617, 575-583

[13] Hohenberg P., Kohn W., 1964. Inhomogeneous electron gas, Physical Review B 136, 864-871.

[14] Kohn W, Sham L.J., 1965. Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review B* 140, A1133-A1138.

[15] Andersen O.K., 1975. Linear methods in band theory, Physical Review B 42, 3063-3083.

[16] Blaha P., Schwarz K., Sorantin P., Trickey S.K., 1990. Full-Potential, Linearized Augmented Plane Wave Programs for Crystalline Systems, *Computer Physics Communications*. 59, 339-415.

[17] Blaha P, Schwarz K, Madsen G.H., Kvasnicka D., Luitz J., 2001. In: WIEN2k, an Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria.

[18] Wu Z. and Cohen R. E., 2006. More accurate generalized gradient approximation for solids, *Physical Review B* 73, 23511 6-235122.

[19] Becke A. D. and Johnson E. R., 2006. A simple effective potential for exchange, *Journal of Chemical Physics* 124, 2211011-1-221101-4.

[20] F.D. Murnaghan, 1947. Compressibility of media under extreme pressure, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 30, 244-255.

[21] Jaffe E., Zunger A., 1983. Theory of the band-gap anomaly in ABC₂ chalcopyrite semiconductors, *Physical Review B*, 1882-1905.

[22] Mishra S., Ganguli B., 2011. Effect of p-d hybridization and structural distortion on the electronic properties of AgAlM₂(M=S,Se,Te) chalcopyrite semiconductors, *Solid State Communications*. 151, 523-528

[23] Hahn H., Frank G., Klinger W., Storger G., 1953. Studies on ternary chalcogenides. V. On some ternary chalcogenides with a chalcopyrite structure, *Journal of Inorganic and General Chemistry*. 271, 153-170.

[24] Rudysh M.Ya., Piasecki M., Myronchuk G.L., Shchepanskyi P.A., Stadnyk V.Yo., Onufrivd O.R., Brik M.G., 2020. AgGaTe₂ – The thermoelectric and solar cell material: Structure, electronic, optical, elastic and vibrational features, *Infrared Physics and Technology* 111, 103476-1-103476-10

[25] Xiao H., Tahir-Kheli J., William .A. Goddard, 2011. Accurate band gaps for semiconductors from density functional theory, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2, 212-217.

[26] Verma A.S., 2009. Correlation between ionic charge and the optical properties of zinc blende and complex crystal structured solids, *Physica Status.Solidi B* 246, 192-199

[27] Reddy R. R., Ahammed Y. N., Gopal K. R., and Raghuram D. V., 1998. Optical electronegativity and refractive index of materials, *Optical Materials* 10, 95-100.

[28] Reddy R. R., Gopal K. R., Narasimhulu K., Reddy L. S. S., Kumar K. R., Reddy C. V. K. and Ahmed S. N., 2008. Correlation between optical electronegativity and refractive index of ternary chalcopyrites semiconductors, insulators, oxides and alkali halides, *Optical Materials* 31, 209-212.

[29] Shchepanskyi P.A., Stadnyk V.Yo., Rudysh M.Ya., Brezvin R.S., Andrievskii B.V., 2108. Energy band structure and optical properties of LiNaSO₄ Crystals, *Optics and Spectroscopy* 125, 353-357.

[30] Tran F., Blaha P., 2009. Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential, *Physical Review Letters* 102, 226401-1-226401-4.

[31] Fox M., 2002. Optical Properties of Solids, Oxford University Press, Oxford.

[32] Yu P.Y., Cardona M., 1996. Fundamentals of Semiconductor, Springer, Berlin.

[33] Liu Q.J., Liu Z.T., Feng L.P., 2010. First-principles calculations of structural, electronic and optical properties of tetragonal SnO₂ and SnO, *Computational Materials Science*. 47, 1016-1022.

[34] Nye J.F., 1985. Physical Properties of Crystals, Oxford University Press, Oxford.

[35] Kittel C., 1998. Physique de l'état solide Cours et problèmes, 7ème édition (Dunod, Paris).

[36] Penn D. R., 1962. Wave-Number-Dependent Dielectric Function of Semiconductors, *Physical Review* 128, 2093-2097.

[37] Bennacer H., Berrah S., Boukortt A., Ziane M.I., 2015. Electronic and optical properties of GaInX₂ (X=As, P) from first principles study, *Indian Journal of Pure and Applied Physics* 53, 181-189

[38] Ghosh A., Thangavel R. and Rajagopalan M., 2105. Electronic and optical modeling of solar cell compound CuXY₂ (X= In, Ga, Al; Y= S, Se, Te): first-principles study via Tran-Blaha-modified Becke-Johnson exchange, *Journal of Materials Science* 50, 1710-1717.

La compression des réseaux de neurones profonds à convolution pour l'analyse des images cardiaquescoronariennes

Convolutional deep neural network compression for Coronarian cardiac image analysis

Roufaida Trad, Nabiha Azizi^{*}, Assia Boukhamla

Laboratoire LABGED, Département d'Informatique, Faculté de Technologie, Université Badji Mokhtar, Annaba 23005, Algeria.

Info. Article

RESUME

Received 01/08/2022 Revised 02 /10/2022 Accepted 02/10/2022

Historique de l'article

Mots-clés :

Réseaux de neurones profonds, VGG16, compression, maladie coronarienne, quantification, normalisation, transforméeenondelettediscrète Le travail présenté aborde l'optimisation des modèles profonds basée compression pour laclassification des images médicales plus particulièrement les images cardiaques. Nous distinguons deux types de compressions, celle des modèles et celle des images. Le modèle d'apprentissage profond simplifié que nous ciblons est un modèle dont la taille et le temps de réponses ont été réduites par rapport à l'original sans pour autant diminuer considérablement la précision initiale. L'objectif de ce travail est de tester l'aptitude de ces deux stratégies de compression afin de résoudre le problème initialement posé. L'investigation des modalities de compression est établie pour l'optimisation d'un système d'aide au diagnostic médical (maladie coronarienne), à travers un modèle covolutionnel par transfer learning basé sur le classifieur VGG16. Validé sur la base médicale référenicée "CAD Cardiac MRI Dataset", les results montrent que l'utilisation de la quantification assure une réduction significative de la taille des modèles et une optimisation remarquable en terme de précision et temps d'inférence. Ceci garanti le déploiement du complexe modèles profonds sur des périphiriques à ressources limitées tout en gardant la performance de décision du modèle non quantifié.

* Auteur Correspondant : Email: azizi@labged.net

1. INTRODUCTION

Les systèmes d'aide à la décision médicale connaissent une évolution rapide et leur généralisation auprès des médecins se fait d'une façon croissante. En effet, les cliniciens sont de plus en plus ouverts à profiter de l'assistance des nouvelles percées technologiques et exploiter tout outil qui pourrait leur faciliter la tâche et notamment leur permettre d'améliorer la précision de leurs diagnostics et l'efficacité des traitements préconisés.

La maladie des artères coronaires est la première cause de mortalité dans le monde, selon l'organisation mondiale de la santé, elle fait référence au rétrécissement des artères qui fournissent du sang au cœur provoqué par l'accumulation de dépôts graisseux sur la paroi des artères. Comme pour toute maladie à fort taux d'incidence ou de mortalité, le dépistage et le diagnostic sont d'un grand intérêt de santé publique donc il est important de développer un système d'aide au diagnostic propre à cette maladie.

Ces dernières années les réseaux de neurones profonds ou Deep Neural Networks (DNNs) ont atteint des performances inégalées en simplifiant plusieurs tâches difficiles dans les domaines de la vision par ordinateur, de la reconnaissance vocale et du langage, etc [1,2]. Les données suffisamment volumineuses et la puissance de calcul avancée permettent l'utilisation de réseaux de neurones avec des architectures plus larges et plus profondes qui offrent des performances optimales dans de nombreuses applications. Cependant, cela s'accompagne par une taille des architectures d'apprentissage profond plus importante : les réseaux de neurones profonds modernes peuvent être composés de centaines de millions de paramètres, ce qui les rend difficiles à stocker et lents à former et pose ainsi problème pour le déploiement des modèles d'apprentissage profond sur des appareils à ressources limitées (par exemple, téléphones mobiles, robots et microcontrôleurs).

Pour faire face à la contrainte liée aux ressources limitées, l'exploitation des techniques de compression s'avère une approche indispensable. On distingue deux types de compressions. La compression des modèles qui permet à optimiser les DNNs en diminuant leurs tailles et en réduisant les coûts de calcul et les besoins de stockage tout en concervant la précision du modèle, et la compression des images qui consiste à minimiser la taille en octets d'un fichier graphique sans dégrader la qualité de l'image à un niveau inacceptable.

L'objectif principal de notre travail est à explorer ces deux méthodes de compression, appliquées aux systèmes d'aide au diagnostic propre à la maladie coronarienne.

2. TRAVAUX CONNEXES

Plusieurs études de recherche récentes explorent les méthodes ML et DL pour le diagnostic de CAD. En ce qui concerne l'application de DL, Berkaya, Sivrikoz et Gunal (2020) [3] ont proposé deux modèles de classification différents pour la classification des images SPECT, à savoir, le premierest basé sur l'apprentissage en profondeur (DL) tandis que la'autre est basé sur les connaissances. Les performances atteintes étaient au voisinage de 94 % pour le modèle basé sur DL et à 93 % pour le modèle basé sur les connaissances, respectivement. Le meilleur modèle DL a été déterminé comme étant VGG16 avec des fonctionnalités profondes de la machine à vecteurs de support (SVM) peu profondes. Nikolaos et Elpiniki (2021) [4] ont proposé un modèle CNN basé RGB pour identifier la catégorie de diagnostic CA. En présentant ses capacités de généralisation, les résultats ont révélé une précision globale de la classification de 93,47 % en utilisant des scans SPECT MPI.

En raison des exigences de calcul massives des modèles CNN récents, le besoin de méthodes d'optimisation des modèles était une obligation à prendre en considération. Les auteurs [5] ont évalué 200 images ultrasonic pour le diagnostic du cancer du sein en testant 3 réseaux de neurones profonds : VGG16, Googlenet et Resnet34 avec 3 méthodes d'optimisation de quantification. Cet article a démontré que les techniques de quantification du modèle réduisent considérablement la taille du modèle et la charge de calcul des modèles CNN, permettant le déploiement de modèles CNN sur des dispositifs médicaux portables. Kumar, Abhinav et al. [6] ont proposés un modèle CNN efficace et léger pour la classification d'images histopathologiques (HIC) basé sur MobileNet. Ils ont indiqué qu'en spécifiant un paramètre de profondeur et perfomant une quantification de 16 bits, le modèle proposé est équilibré en terme de précision, temps d'inférence et les exigences de pic de mémoire. Comparé aux modèles pré-entraînés, MobiHisNet a moins de paramètres et de calculs, ce qui permet une classification plus rapide des images.

Dans le but de trouver la méthode de compression la plus efficace qui permet d'avoir une bonne qualité d'image médicale avec une courte période de compression, Bekki et Korti [7] ont proposé trois méthodes de compression : la méthode de la transformée en cosinus discrète (DCT), la transformée en ondelettes discrète (DWT) et méthode de détection compressée(CS). Ils ont trouvé que la méthode DWT donne une meilleure qualité d'image par rapport aux autres méthodes et que la méthode CS est plus rapide que les autres méthodes.

3. CONCEPTS DE BASE

3.1 Compression de modèle

La compression de modèle signifie la réduction de la taille et le temps de réponse par rapport au modèled'origine sans compromettre la précision du modèle. En effet, compréssé un modèlesignifieavoir un modèle avec moins de paramètres et utilisedoncmoins de RAM au moment de l'éxécution et moins de temps pour effectueruneprédiction, ouuneinference.

Il existe plusieurs techniques utilisées pour la compression des réseaux profonds telles que la méthode d'élagage, la quantification et la distillation des connaissances. Dans notre travail nous nous intéressons à la quantifiquation.

3.1.1 Quantification

La quantification vise à accélérer le processus d'exécution en réduisant la complexité de la représentation des nombres et de l'arithmétique et de la logique des operations [8]. Alors que la plupart des standards d'implémentations DNN représentent les pondérations et les activations à l'aide du type de données float32, la quantification permet de représenter ces valeursen utilisant un type de données plus petit (float16 ou int8) [9]. La fonction de quantification est la suivante [10] :

$$r = S(q - Z) \tag{1}$$

Ou, r est la valeur réelle (généralement float32). q est sa représentation quantifiée sous forme d'entier n-bit (uint8, uint32, etc.); S (float32) est le facteur d'échelle, un entier positif qui spécifie la taille du pas de la quantification. Il est utilisé pour mapper la plage dynamique à la plage de format entier $[r_{min}, r_{max}]$ calculé par $[-2^{n-1}, 2^{n-1} - 1]$ [11]:

$$S = \frac{r_{max} - r_{min}}{(2^n - 1)}$$
(2)

Z est le "point zéro" quantifié qui reviendra toujours exactement à 0 :

$$Z = round\left(\frac{r_{min}}{S}\right) \tag{3}$$

3.2 Compression d'image

Pendant le développement des classificateurs de réseaux neuronaux, la présence d'un trop grand nombre de caractéristiques d'entréepeut alourdir le processus d'apprentissage et produire un réseau de neurones avec plus de poids de connexion que ceux requis par le problème [12].

De plus, l'inférence est coûteuse en temps de calcul en raison du potentiel élevé dimensionnalité des données d'entrée (par exemple, une haute resolution image) et des millions de calculs qui doivent être sur les données d'entrée. [13]

L'objectif de la compression d'image est de réduire la redondance et la non-pertinence présentes dans l'image, afin qu'elle puisse être stockée et transférée efficacement.

3.2.1. Transformée en ondellette discrète

La compression par ondelettes offre une approche qui permet de réduire la taille des données tout en améliorant leur qualité grâce à la suppression des composantes de bruit à haute fréquence [14]. La transformée en ondelettes discrète (DWT) est une transformée qui décompose un signal donné en un certain nombre d'ensembles, où chaque ensemble est une série temporelle de coefficients décrivant l'évolution temporelle du signal dans la bande de fréquence correspondante [15].

4. APPROCHE PROPOSEE

Dans cette section, La conception d'un système d'aide au diagnostic de la maladie coronarienne est présentée. Ce système vise à optimiser les modèles dee learning permettant leurs utilisationssur les périphériques à ressources limitées en investiguant deux approches de compression : basée modèle et basé images. Ce travail comporte deux phases : phase d'entrainement et phase de test. Le diagramme ci-après représente les principales étapes de la première phase entrainement.

4.1. Phase d'entrainement :

4.1.1. Prétraitement de la base de données

Un des problèmes que nous avons rencontrés dans notre travail est bien le manque en matière de bases de données dans le domaine cardiaque, objet de notre cas d'étude. Il nous a fallu un temps considérable de recherche pour s'approprier une telle BDD. Aussi, pour que cette dernière soit adaptée à notre modèle deeplearning, nous devions revoir sa structure. En effet, les images étaient classées dans des sous-dossiers selon une hiérarchie à niveaux multiples ce qui se traduisait par un chemin d'accès long. Nous avons donc réorganisé la structure de notre BDD de façon à avoir deux dossiers essentiels et rendre ainsi les images facilement accessibles.

4.1.2. Classification

Dans cette étude, nous avons implémenté des modèles CNN en utilisant VGG16. L'architecture VGG16 se compose de cinq blocs avec des couches de convolution et de maxpooling. Les deux premiers blocs sont constitués de deux couches de convolution et les trois derniers blocs se composent de trois couches de convolution suivies d'une couche de max-pooling. ReLU est la fonction d'activation utilisée dans chaque couche de convolution pour prédire la meilleure sortie. Une couche dense en VGG 16 est utilisée pour transférer les neurones des canaux d'entrée vers les canaux de sortie. La couche sigmoïde est utilisée pour la classification.

La phase d'extraction de caractéristiques où Transfer Learning est utilisé pour fournir aux nouveaux réseaux des caractéristiques apprises dans un autre jeu de données. Dans ce sens, on supprime les couches denses du CNN pré-entrainé (vgg16) et on conserve les couches à base convolutivepour qu'on puisse exploiter le modèle sur notre base de données on doit ajouter une couche aplatissement et une couche entièrement connectées personnalisée afin d'effectuer notre classification.



Figure 1 : Phase principale du système proposé



Figure 2: Architecture VGG16

4.2. Quantification

La quantification peut soit être introduite pendant l'apprentissage ou elle peut être appliqué à un modèle préentainé, connu sous le nom de quantification post-formation. Dans ce travail, la technique de post entraînemment est adoptée qui est : *la quantification de plage dynamique* ; cette dernière a pour principe la conversion statique des poids. Lors de l'inférence, de virgule flottante en 8 bits dans la plage symmetrique « [-127, 127] » avec le point zéro seront égal à 0. Cette conversion est effectuée une seule fois et mise en cache pour réduire la latence. Pour améliorer encore la latence, les opérateurs de plage dynamique quantifient dynamiquement les activations en fonction de leur plage à 8bits, avec un point zéro dans la plage asymmetrique « [-128, 127] ». Cependant, les sorties sont toujours stockées en virgule flottante [8].

La quantification des poids se fait statiquement car dans la plupart des cas, les paramètres sont fixés lors de l'inférence. Cependant, les activations sont quantfiés dynamiquement car les cartes d'activation se diffèrent pour chaque échantillon d'entrée [9].



Figure 3 : Quantization des poids et d'activations [8].

4.3. Normalisation

Cetteméthode consiste a exploité les deux fonctions resize () et save () de la bibliothèque Pillow .Nous avons eu recours à la méthode resize(), en passant un argument de tuple à deux entiers représentant la largeur et la hauteur de l'image redimensionnée, elle renvoie à la place une autre image avec les nouvelles dimensions et on spécifie un paramètre de filtre antilalias pour minimiser le crénelage : avoir une apparence de bords plus lisses et une résolution d'image plus élevé . Ensuite on fait appelle à la fonction save () pour enregistrer notre nouvelle image de taille réduite et on spécifie les deux paramètres suivant :

Quality : la qualité de l'image, sur une échelle de 0 (la pire) à 95 (la meilleure), ou la chaîne à conserver. La valeur par défaut est 75. Les valeurs supérieures à 95 doivent être évitées.

Optimise : si présent et vrai, fait compresser la palette en éliminant les couleurs inutilisées.



13 Ko

Figure 4: exemple de normalisation

4.4. Transformée en ondellette discrète

Comme Les images sont des signaux 2D, ils sont considérés comme des matrices avec N lignes et M colonnes. A chaque niveau de décomposition, les données horizontales sont filtrées, puis l'approximation et les détails produits à partir de cela sont filtrés sur des colonnes. A chaque niveau, quatre sous-images sont obtenues; l'approximation, le détail vertical, le détail horizontal et le détail diagonal. [16] La figure ci-dessous présente une décomposition de premier niveau de la DWT :



Figure 5 : Décomposition de premier niveau

Nous avons effectué une transformatée en ondelette de premiers niveaux et voici ci-dessous un exemple sur une image de notre base de données :



Figure 6 : Exemple de transformatée en ondelette discrète

4.5. Phase de test

Une fois que l'apprentissage des différents modèles CMI (CoronaryMedical Imaging) de classification de notre base de données est achevé, ces modèles seront sauvegardés pour l'utilisation dans l'analyse des performances en utilisant la base de test ou pour assurer la classe de n'importe quelle image.

Dans notre étude et comme nous nous intéressons à l'optimisation des modèles de classe basée Deep Learning les critères maintenus se concentre essentiellement en plus de la performance du modèle :sa taille, le temps d'inférence ainsi que le nombre de paramètres du modèle générer.

La figure7 illustre le processus de test (chacun des 4 modèles va générer sa décision locale qui peut être normal ou atteint de la maladie coronarienne) :



Figure 1: Phase de test

5. Résultats éxpérimentaux

5.1. Base de données utilisée

CAD Cardiac MRI Dataset est une base de données de diagnostic des maladies des artères coronaires basé sur l'imagerie parrésonance magnétique cardiaque. Cette base contient 60000 images appartenant à deux classes : Normal et Malade. Comme notre travail est basé sur le Transfer Learning, L'utilisation d'un nombre très important d'échantillon n'est pas nécessaire. La taille de la base de données utilisée pour la conception de notre modèle contient 13000 images. La base de données est divisée en deux parties : une partie d'entrainement (10 000 images) et une partie pour la phase de test (3000 images). Les données d'apprentissage sont utilisées pour entraîner les modèles tandis que les données de test sont utilisées pour déterminer la performance des modèles tout en analysant l'efficacité des méthodes de compressions. Voici ci-dessous un échantillon de notre base de données :



(Normale)

(Malade)

Figure 8 : Un échantillon de la base de données utilisée

5.2. Résultats expérimentaux :

Nous démontrons l'impact de la compression d'images et la compressionde modèle sur sur les mesures de précision, taille de modèle, temps d'inférence ainsi que le nombre de paramètres. Les tables et figures cidessous illustrent les principaux résultats obtenus des quatre modèles CMI en leurs appliquant la base de test contenant 3000 images (normale malade).

5.2.1 Résultats du modèle CMI VGG16

Les résultats de la précision de notre premier modèle CMI VGG16 après évaluation et selon différents nombres d'époques testé nous est illustré dans la table ci-dessus.

Epoques	Précision
1	87%
2	91.8%
20	92.15%
30	96.45%

Tableau 1: Résutats du modèle CMI VGG16

On illustre ci-après les courbes d'apprentissage et de perte générées par le modèle CMI vgg16



Figure 9 : courbe de perte de CMI VGG16

Figure 10 2: courbe d'entrainement de CMI VGG16

Ce modèle génère les meilleurs résultats avec un nombre d'époques 30. Ces résultats sont satisfaisants.

5.2.2 Résultats du modèle CMI Quantification

La table suivante présente l'impact de la méthode de compression de modèle quantification sur le modèle de base CMI VGG16 en termes de temps d'inférence, taille du modèle et précision.

Modèle	Temps d'inférence	Taille du modèle	Précision
CMI VGG16	44.6 ms	56.4 Mo	96.45%
CMI Quantification	38.9 µs	14.1 Mo	96.4%

Nous remarquons que, d'une part, le modèle VGG16 ne subit aucune dégradation de précision lorsqu'il utilise la quantification de plage dynamique. D'autre part, le temps de d'inférence est amélioré de plus de cent fois par rapport a celui obtenu avant compression. Et aussi, la taille du modèle CMI Quantification a diminué de quatre fois la taille du modèle CMI VGG16 après l'application de la plage dynamique.

On conclue qu'en utilisant la quantification, une réduction significative de la taille des modèles et un bon résultat en terme de précision et temps d'inférence sont obtenus, cela permettant le déploiement du complexe modèles CNN aux appareils à ressources limités toutes en gardant la qualité du modèle non quantifié.

5.2.3 Résultats de la compression d'images basée normalisation :

Nos images utilisées comme entrée du modèle CMI VGG16 ont une dimension de 224*224 pixels.Nous avons appliqué à notre base de données initiale trois différentes normalisations aboutissant chacune d'elles à une nouvelle base données.

La table ci-dessous présente les résultats obtenus en matière de nouvelles résolutions d'image, le ratio de compression ainsi que le gain réalisé en espace mémoire. Les deux derniers paramètres sont définis comme suit :

Ratio de compression
$$=$$
 $\frac{\text{taille d'image sans compression}}{\text{taille d'image compréssée}}$ (4)

Gain d'espace =
$$1 - \frac{\text{taille d'image compréssée}}{\text{taille d'image sans compression}}$$
 (5)

Tableau 3: Résultats de la compression d'imagebaséenormalisation

Technique	Résolution d'image	Ratio de compression	Gain d'espace
	150*150	1.7 / 1	40%
Normalisation	100*100	3 / 1	67%
	64*64	5 / 1	80%

5.2.4 Résultats de modèle CMI Normalisation :

La table ci-après présente le nombre de paramètres, la précision et le temps d'inférence en effectuant ces trois compressions pour un modèle CMI Normalisation.

Ratio de compression	Nombre de paramètres	Précision	Temps d'inférence
5/1	2049	91.07%	40.8 ms
3 / 1	4609	93.93%	41.3 ms
1.7 / 1	8193	95.17%	40.3 ms

Tableau 4 : Résultat des modèles CMI Normalisation

D'après le tableau 3 et 4, on remarque que :

- D'une part, un ratio de compression élevé produit un gain d'espace mémoire en matière de stockage d'images.
- D'autre part, Sachant que le nombre de paramètres d'un CMI VGG16 de base est 25089, la compression d'images réduit le nombre de paramètre des modèles ce qui implique une réduction d'usage de mémoire RAM lors de l'exécution. Le nombre de paramètres a diminué d'un taux de 92%, 72% et 68% pour les ratios de compression 5/1, 3 /1, 1.7 / 1respectivement.
- En revanche, on remarque que la précision du modèle est inversement proportionnelle au ratio de compression. En d'autres termes, plus ce dernier est élevé moins est la précision du modèle.

Voici ci-après les courbes de perte et de précisons des modèles CMI Normalisation :



Figure 11 : courbe de perte de CMI Normalisation1.7/1

Figure 12 : courbe de précision de CMI Normalisation 1.7/1



Figure 15: courbe de perte de CMI Normalisation 3/1

Figure 16:courbe de précision de CMI Normalisation 3/1

5.2.5 Résultats du modèle CMI Ondelette :

Le tableau ci-dessous présente le résultat obtenu après l'exécution du CMI ondelette :

Modèle	Précision	Temps d'inférence	Taille du modèle
CMI ondelette	96.03%	43.6 ms	56.2 Mo
CMI VGG16	96.45%	44.6 ms	56.4 Mo

Tableau 5 : Résultat des modèles CMI Ondelette

Le modèle CMI Ondelette rend une bonne précision par rapport au CMI Normalisation et réduit légèrement le temps d'inférence et la taille du modèle.

Voici ci-dessous les courbes de perte et de précisons des modèles CMI Ondelette :



Figure 17 : courbe de perte de CMI Ondelette



6. Conclusion

Le travail présenté analyse un système de classification des images cardiaques par l'apprentissageprofond. Le système adopté est le VGG16 grâce à ces performances dans le domaine médical.

Dans le but d'améliorer la taille du modèle afin de réduire sa complexité et d'éviter l'alourdissement du matériel utilisé des approches de compression ont été proposées.

Nous avons commencé par analyser le comportement de VGG16 sur la base originale et nous avonso btenus des résultatstés satisfaisants.

Pour la phse de compression, nous avons adopté deux modalités basées image et basée modèle.

Pour l'approche basée image, deux techniques ont été investiguées qui sont la normalisation et la transformation en ondelette ; après différents essais sur la valeur de nombres d'époques ; la normalisation a montré qu'il y a une amélioration par rapport au nombre de paramètres du modèle.

Pour l'approche basée modèle, nous avons adopté la méthode de quantification, nous avons conclus qu'il y a un gain ressenti dans la taille du modèle toute en maintenant la précision du modèle.

REFERENCES

[1] Lecun, Y., Bengio, y, & Hinton, g. (2015). Deep learning. Nature, 521(1), 436–444. https://doi.org/10.1038/nature14539.

[2] Touahri, R., Azizi, N., Hammami, N. eddine, Aldwairi, M., Benzebouchi, N. eddine, & Moumene, O. (2021). Multi source retinal fundus image classification using convolution neural networks fusion and Gabor-based texture representation. *International Journal of Computational Vision and Robotics*, *11*(4), 401–428.

[3] Berkaya, S. K., Sivrikoz, I. A., & Gunal, s. (2020). Classification models for SPECT myocardial perfusion imaging. *Computers in Biology and Medicine*, *123*(1), 103893-.

[4] Papandrianos, N., & Elpiniki, P. (2021). Automatic Diagnosis of Coronary Artery Disease in SPECT Myocardial Perfusion Imaging Employing Deep Learning, *Applied Sciences*, 14(11), 6362-.

[5] Garifulla, M., Shin, J., Kim, Chanho, Kim, H. J., & Hong, S. (2019). A Case Study of Quantizing Convolutional Neural Networks for Fast Disease Diagnosis on Portable Medical Devices. *Sensors*, 22(1). https://doi.org/10.3390/s22010219

[6] Abhinav, K. (2021). MobiHisNet: A Lightweight CNN in Mobile Edge Computing for Histopathological Image Classification. *IEEE Internet of Things Journal*, 8(24), 17778–17789.

[7] Bekki, a, & Korfi, A. (2021). Image Processing: Image Compression Using Compressed Sensing, Discrete Cosine Transform and Wavelet Transform. In *Lecture Notes in Networks and Systems: Vol. 413*). *Artificial Intelligence and Its Applications* (2021st Ed.). Springer.

[8] Shabbeer, S., Basha1, H., Farazuddin1, M., & Pulabaigari, V. (2022). Deep Model Compression Based on the Training History, eprint arXiv: (No. 2102.00160). ARXIV.

[9] Stoychev, S., & Gunes, H. (2022). The effect of model compression on fairness in facial expression recognition (No. 2201.01709). ARXIV.

[10] Jacob, B., Kligys, S., Kligys, S., Kligys, S., Tang, M., & Adam, H. (2018)., *Quantization and Training of Neural Networks for Efficient Integer-Arithmetic-Only Inference*. Presented at the IEEE Conference on Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR)

[11] MkDoc, A. (n.d.). Neural Network Distiller. Retrieved March 15, 2022, from https://intellabs.github.io/distiller/quantization.html

[12] Batti, R. (2019). Using mutual information for selecting features, supervised neural net learning", *IEEE Transactions* on Neural Networks, 5(4), 537–550.

[13] Chen, J., & Ran, X. (2019). Deep Learning with Edge Computing: A Review. In IEEEXplorer. IEE EXplorer.

[14] Harrington, P. de B. (2016). Multivariate Curve Resolution of Wavelet Compressed Data, *Data Handling in Science and Technology*, *30*, 311–332. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63638-6.00009-7.

[15] Zadeh, M. H. (2021). Robust control applications in biomedical engineering: Control of depth of hypnosis. *Control Applications for Biomedical Engineering Systems*.

[16] Yadav, R., Gangwar, S., & Singh, H. (2012). Study and analysis of wavelet based image compression techniques. *Nternational Journal of Engineering, Science and Technology*, 4(1).

Potentiels aire de culture du karité (*Vitellaria paradoxa* C.F Geartnspp *paradoxa*) au Togo

Potential cultivation area of shea butter tree (*Vitellaria paradoxa* C.F Geartn spp *paradoxa*) in Togo

Atakpama Wouyo¹*, Abalo-Sama Gnimdou Justine², Egbelou Hodabalo^{1,2}, Gouwakinnou Gérard Nounagnon³, Dimobe Kangbéni⁴, Samarou Moussa¹, Batawila Komlan¹, Akpagana Koffi¹

¹Laboratoire de Botanique et Écologie Végétale (LBEV), Département de botanique, Faculté des sciences (FDS), Université de Lomé (UL), 01 B.P. 1515, Lomé 1, Togo

²Institut National de Formation Agricole (INFA) de Tové, BP 401 Kpalimé, Togo

³Laboratoire d'Écologie, de Botanique et de Biologie végétale (LEB), Faculté d'Agronomie, Université de

Parakou (UP), 03 B.P. 125, Parakou, Bénin.

⁴Institut des Sciences de l'Environnement et du Développement Rural (ISEDR), Université de Dedougou, B.P.

176 Dedougou, Burkina Faso

Info. Article

Historique de l'article Received 26/08/2022 Revised 21 /12/2022 Accepted 21/12/2022

Mots-clés :

Karité, modélisation, MaxEnt, Togo

Keywords:

Shea tree, modelling, MaxEnt, Togo

©UBMA – 2022

RÉSUME

Le karité (Vitellaria paradoxaC.F. Gaertn. ssp. paradoxa) est une espèce d'importance socio-économique. La présente étude est une contribution à la gestion durable du karité au Togo dans le contexte du changement climatique. Spécifiquement, il s'agit de : (i) modéliser la distribution actuelle des habitats potentiels actuels à la culture et à la conservation de l'espèce, (ii) évaluer l'influence du changement climatique sur l'espèce à l'horizon 2055 et (iii) déterminer les zones de priorisation de sa conservation et de sa mise en culture au Togo. La modélisation de la distribution potentielle actuelle et future est basée sur le modèle d'entropie maximal. La modélisation de l'habitat est réalisée avec 23 variables environnementales et 3 092 points de présence de l'espèce. Le logiciel Zonation a permis d'hiérarchiser les habitats prioritaires. Le nombre de mois secs est la variable environnementale ayant le plus contribué (56,60 %), suivie des variables édaphiques (10,40 %) et des précipitations annuelles (9,7 %). Sous le modèle actuel, 69,62 % du territoire togolais (zones de climat soudano-guinéen) sont très favorables au développement du karité. Une régression de 6,41 % et 26,03 % des zones très favorables selon les scénarii RCP 4.5 et RCP 8.5 est prédite à l'horizon 2055. Les zones écologiques I, II et III devraient être priorisées dans les politiques de reboisement du karité afin d'optimiser les efforts et rendre durables les chaines de valeur du karité.

ABSTRACT

Shea butter tree (*Vitellaria paradoxa* C.F. Gaertn. ssp. *paradoxa*) is a important socio-economic tree species. This study is a contribution to the sustainable management of shea butter tree in Togo facing climate change. Specifically, it aims at: (i) identifying the current potential habitat of the species, (ii) forecasting the impact of climate change on the sustainability of the species by 2055, and (iii) determining the priority areas for its management and vulgarization in Togo. The potential suitable habitat and the impact of climate change by 2050 according to scenarios RCP 4.5 and RCP 8.5 were done based on MaxEnt algorithm. Habitats were predicted using 23 environmental variables and 3 092 occurrences. Zonation software was used to model priority habitats. The number of dry months is the environmental

variable that contributed the most (56.60%), followed by the edaphic variables (10.40%) and the annual precipitation (9.7%). Under the current model, 69.62% of global stand of Togo (sudano-guinean areas) was predicted as very favourable. Models predict the hight favourable habitat regression of 6.41% and 26.03% respectively with RCP 4.5 and RCP 8.5by 2055. The ecological zones I, II, and III could to be prioritized for the conservation and vulgarization of shea trees in order to optimize efforts and sustain the shea tree chain values.

* AuteurCorrespondant : Atakpama Wouyo

. Email :wouyoatakpama@outlook.com

1. INTRODUCTION

Le karité est une espèce à multiples usages d'une grande importance socio-économique en Afrique au sud du Sahara[1]. Il contribue de façon substantielle à l'alimentation et aux revenus des populations[2, 3]. Ces sousproduits sont également utilisés dans la pharmacopée, la cosmétique et l'artisanat [4, 5]. Les individus de karité conservent l'humidité du sol et protègent le sol contre l'érosion pluviale [4, 6]. Les parcs à karité contribuent également à la reconstitution des espaces agricoles dégradés et à la réduction de l'émission du dioxyde de carbone[7].

La filière karité connaît un essor ses dernières années à travers la production et la commercialisation du beurre de karité ainsi que ses produits dérivés. Selon le Global Shae Alliance (GSA), le Togo est le septième plus grand producteur de karité représentant, 5 % du marché d'exportation de l'Afrique de l'Ouest avec une production annuelle variant entre 20 000 et 25 000 tonnes d'amandes [8]. L'augmentation de la valeur commerciale de la demande est aussi couplée aux pressions anthropiques liées à l'explosion démographique et la collecte des fruits du karité à des fins commerciales. En plus de la pression anthropique, les changements climatiques constituent aujourd'hui une contrainte additionnelle et une menace importante pour la pérennisation de la filière du karité en Afrique de l'Ouest[9, 10].

Des étudesà l'échelle globale et à l'échelle des pays frontaliers du Togo (Burkina Faso et Bénin) sur l'impact probable des changements climatiques sur la viabilité de l'habitat du karité[11-13] montrent une regrssion de l'habitat. À l'échelle du Togo, il existe peu d'étude aussi bien sur la caractérisation écologique, la structure démographique, les paramètres pédoclimatiques régissant la distribution et le développement de l'espèce. Dans le cadre de la valorisation des ressources phyto génétiques et la mise en œuvre de la politique de reboisement du Togo, il serait utile de mettre à la disposition des décideurs des données fiables permettant d'orienter les stratégies de conservation et de valorisations des plantes spontanées[13], notamment le karité. L'attention porté sur le karité se justifie par le fait que des efforts de valorisation de l'espèce sont en cours ces dernières années dans le pays. On note la mise en pépinière, la plantation, la pratique du greffage, la transformation et la commercialisation du beurre de karité et de ses sous-produits sous l'impulsion des organisations de la société civile ainsi que le ministère chargé de l'Environnement.

La présente étude compte répondre à quatre (4) principales questions. Quelles sont les conditions pédoclimatiques qui déterminent la croissance et le développement du karité au Togo ? Quels sont les habitats potentiellement favorables au développement et à la culture du karité au Togo ? Quel est l'impact probable du changement climatique sur la distribution du karité ? Quelles sont les zones de priorisation des actions de conservation et de la mise en culture du karité au Togo ?

L'objectif général de cette étude est de contribuer à la gestion durable du karité au Togo. Spécifiquement, il s'agit de : : (i) modéliser la distribution actuelle des habitats potentiels actuels à la culture et à la conservation de l'espèce, (ii) évaluer l'influence du changement climatique sur l'espèce à l'horizon 2055 et (iii) déterminer les zones de priorisation de sa conservation et de sa mise en culture au Togo.

2. MÉTHODOLOGIE DE RECHERCHE

2.1. Milieu d'étude

Situé sur la côte du Golfe de Guinée en Afrique de l'Ouest sur une superficie de 56 600 km², le Togo est subdivisé en cinq (5) régions économiques et administratives (Figure 1). Le climat est soudanien avec une seule saison sèche et une saison pluvieuse au nord du 8è parallèle. Au sud, le climat est guinéen à deux (2) saisons des pluies et deux (2) saisons sèches. Majoritairement couvert de savanes [14], on distingue cinq (5) zones écologiques

définies sur la base du relief, du climat et de la spécificité floristique[15]. Il s'agit de la zone écologique I, la zone écologique II, la zone écologique IV et la zone écologique V.

La zone I ou zone des plaines du nord-est principalement couvert de savanes soudaniennes où subsistent quelques lambeaux de forêts galeries le long des berges. Dans les secteurs nord de cette zone, sur les sols érodés, plus ou moins cuirassés, se développe une "savane steppique" avec des arbustes épineux[16]. C'est la zone de vastes parcs agro forestiers dont les espèces dominantes sont : le karité, le néré, les rôniers, le baobab [17, 18]. La zone II ou zone des montagnes du nord est une zone de forêts denses sèches, de forêts claires et de savanes [19]. On retrouve aussi d'importants parcs à baobab, à néré et à karité[20].La Zone III ou zone des plaines du centre est dominée par des savanes boisées guinéennes, de forêts claires et de forêts sèches. On y trouve également des forêts galeries discontinues le long des principaux cours d'eau. La zone IV correspond à la partie méridionale des monts du Togo est le domaine des forêts semi-décidues du Togo. Dans cette même zone, on note également la présence de grandes étendues de savanes guinéennes, encore appelées savanes de montagne [14]. La zone V ou zone des plaines côtières du sud Togo comprend une mosaïque de végétations : cultures, jachères, fourrés, buissons, savanes diverses dont les savanes herbeuses littorales, savanes à termitières buissonnantes et des îlots de forêts. Les mangroves et savanes inondables sont également se retrouvent principalement à l'extrême sud-est du pays.



Figure 1 : Localisation du Togo en Afrique de l'Ouest et subdivisions administratives du Togo.

2.2. Description de karité

De la famille des Sapotaceae, le karité, arbre à beurre (*Vitellaria paradoxa* C.F. Gaertn ssp. *paradoxa*)est un fruitier spontané de la zone des savanes soudaniennes et guinéennesd'Afrique[21].Un individu adulte de l'espèce peut atteindre une hauteur maximale de 12 m et un diamètre à hauteur de poitrine d'environ 1 m[21, 22].Le tronc est recouvert d'une écorce gris-foncé ou noir, écailleuse, rugueuse à profondément crevassée, à tranche rouge exsudant du latex blanc (Figure 2B). Les feuilles sont simples, alternes à bords ondulés et luisants, groupées en bouquets aux extrémités des rameaux.

Les fleurs de couleur blanc crème, très odorantes, mellifères, à longs pédicelles et regroupées en ombelles denses à l'extrémité des rameaux (Figure 2D). La floraison advient en saison sèche lorsque l'arbre est défeuillé[21]. Les fruits sont des drupes charnues comestibles, sucrés renfermant une à deux graines et regroupés en une infrutescence en grappe (Figure 2E).

©UBMA – 2022



Figure 2 : *Vitellaria paraxadoxa* C.F.Gaertn. ssp. *paradoxa* : (A) aspect d'un pied adulte, (B) tranche d'un tronc, (C) branche feuillée, (D) inflorescence et (E)infrutescence.

2.3. Collecte des données

Données de présences

Les points de présence du karité (*V. paradoxa*) ont été collectés au Togo (633), au Bénin (1249) et au Ghana (08)à l'aide de l'application Android MAPS.ME et le récepteur GPS (Global Positioning System). Des données d'inventaires antérieurs ont été également sollicitées[12, 23]. Afin d'améliorer la précision de la modélisation, il est préconisé d'utiliser les données de présence qui couvrent le plus possible la région où les espèces sont influencées par les mêmes facteurs climatiques [24]. Par conséquent, les données de présence du karité ont été collectées dans d'autres pays ouest-africains couvrant l'aire de distribution de l'espèce. Ces données complémentaires sont issues de la plateforme d'information sur la biodiversité, GBIF (Global Biodiversity Information Facillity, www.gbif.org) accessible à partir de l'extension GBIF intégré au logiciel QGIS. Un prétraitement de tous les points a consisté à la suppression des doublons et des points erronés. Suite à ce traitement, le nombre total de points de présence considérés est de 3 092, dont 2 134 provenant du terrain (60,02 %) et 958 issus de la plateforme GBIF. La figure 3 et le tableau 1 présentent répartition géographique de l'espèce en Afrique de l'Ouest et les détails des sources des points de présence.



Figure 3 : Distribution des points de présence du karité (V. paradoxa) en Afrique de l'Ouest.

Source	Nombre de points	Type de présence	Localisation géographique
Atakpama W. (pers. obs.)	8	Observation humaine	Ghana
Atakpama W. (pers. obs.)	1249	Observation humaine	Bénin
Atakpama W. (pers. obs.)	633	Observation humaine	Togo
Dimobe et al. [12]	49	Observation humaine	Bénin
Dimobe et al. [12]	23	Observation humaine	Burkina Faso
Dimobe et al. [12]	11	Observation humaine	Ghana
Dimobe et al. [12]	2	Observation humaine	Guinée
Dimobe et al. [12]	7	Observation humaine	Cote d'ivoire
Dimobe et al. [12]	13	Observation humaine	Mali
Dimobe et al. [12]	4	Observation humaine	Niger
Dimobe et al. [12]	84	Observation humaine	Nigeria
Dimobe et al. [12]	13	Observation humaine	Sénégal
GBIF (21-12-2021)	877	Observation humaine	Afrique de l'Ouest
GBIF (21-12-2021)	81	Herbarium	Afrique de l'Ouest
MERF/GIZ [23]	41	Observation humaine	Togo
Total	3 092		

Tableau 1 : Sources des données de présence du karité(V. paradoxa).

Données environnementales

Au total, 23 variables environnementales, dont 21 variables climatiques, et une variable de sol et d'altitude ont été utilisées (Tableau 2). Les variables climatiques et les données d'altitudes proviennent de la base de données de AFRICLIM 3.0 (http://www.york.ac/environment/research/kite/resources)[25]. Les données climatiques de AFRICLIM sont projections climatiques à haute résolution plus adapté au contexte écologique africain.Les données édaphiques sont extraites de la base de données harmonisée des sols du monde « Harmonized World Soil Database » (http://www.data.tpdc.ac.cn/en/data/84410ba-d359-4020-bf76-2b58806f9205/). Pour les projections climatiques futures, le téléchargement des données a été fait à l'horizon 2055 sous les deux scénarii des quatre (4) scénarii climatiques RCP (Représentative Concentration Pathways). Les deux scénarii choisis font partie des plus réalistes : scénario optimiste (RCP 4.5) et scénario pessimiste (RCP 8.5) [26]. RCP 4.5 stipule une augmentation modérée des émissions de gaz à effet de serre alors que RCP 8.5 présente une augmentation plus dramatique des émissions [27]. Toutes les données environnementales utilisées dans la présente étude ont une résolution de 30 secondes (approximativement 1 km x 1 km). Ces couches ont été découpées suivant les limites de l'Afrique de l'Ouest puis converties en format ASCII grâce au logiciel QGIS.

Variables climatiques	Définition des variables	Unité
Variables de température		
bio 1	Température moyenne annuelle	°C
bio 2	Moyenne mensuelle des variations journalières	°C
bio 3	Iso thermalité	%
bio 4	Saisonnalité de la température	°C
bio 5	Température maximale du mois le plus chaud	°C
bio 6	Température maximale du mois le plus froid	°C
bio 7	Plage de température annuelle	°C
bio 10	Température moyenne du trimestre le plus chaud	°C
bio 11	Température moyenne du trimestre le plus froid	°C
pet	Évapotranspiration potentielle	-
Variables de Précipitation		
bio 12	Précipitations annuelles	mm
bio 13	Précipitation du mois le plus humide	mm
bio 14	Précipitation du mois le plus sec	mm
bio 15	Saisonnalité des précipitations	%
bio 16	Précipitation du trimestre le plus humide	mm
bio 17	Précipitation du trimestre le plus sec	mm
dm	Nombre de mois sec	-
iids	Durée de la plus longue saison sèche	-
miaq	Indice d'humidité du trimestre le plus aride	-
mimq	Indice d'humidité du trimestre le plus humide	-
mi	Indice d'humidité annuel	-

Tableau 2 : Variables climatiques utilisées dans la modélisation (source : AFRICLIM)

2.4. Exécution et validation des modèles

La modélisation a été réalisée en utilisant l'algorithme MaxEnt (Maximum Entropy), qui utilise une procédure d'optimisation comparant la présence de l'espèce avec les caractéristiques de l'environnement en se basant sur le principe d'entropie maximale [28]. Cet algorithme ne requiert pas de données d'absences souvent incertaines et difficiles à collecter [29].MaxEnt est l'un des programmes susceptibles de générer de très bonnes informations biogéographiques tout en offrant une bonne discrimination des habitats favorables à une espèce d'un point de vue bioclimatique [28]. Cette méthode a été déjà utilisée avec succès dans la distribution des espèces d'importance socio-économique en Afrique de l'Ouest[12, 13, 30].

Le modèle a été calibré avec 75 % des points de présence et le reste des points ont été utilisés pour le tester. La validation croisée du modèle a été répétée 10 fois pour mieux apprécier le pouvoir moyen de MaxEnt à projeter la distribution de l'espèce. Toutes les variables pédoclimatiques ont été utilisées pour la modélisation de l'habitat [31] au lieu de l'analyse de corrélation et du choix des variables [12, 30].

La performance du modèle a été évaluée en utilisant l'indice « Receiver Operating Characteristics Curve », obtenu par le calcul de l'aire située en dessous de la courbe (AUC, Area Under Curve). Les valeurs de l'AUC sont interprétées tel que proposé par Araújo *et al.* [32] : 0.5 < AUC < 0.7 (le modèle n'est pas de bonne qualité) ; 0.7 < AUC < 0.9 (le modèle est bon) ; AUC > 0.9 (le modèle est excellent). Le test de Jackknife a été aussi effectué pour apprécier la contribution de chaque variable ayant participé à l'exécution du modèle [33]. L'évaluation du modèle a été complétée par la projection des points de présence sur le modèle généré.

2.5. Cartographie de l'habitat

Les résultats issus de la modélisation ont été importés dans le logiciel QGIS. Deux (02) classes d'habitat ont été définies en tenant compte de la valeur moyenne du seuil (thre shol, T) « 10 percentile training présence » : (i) habitats favorables pour des valeurs supérieures au seuil T et (ii) habitats non favorables pour les valeurs inférieures au seuil[31]. Les habitats favorables sont été ensuite subdivisés en trois (3) types d'habitats : habitats très favorables ($p \ge T$), habitats moyennement favorables ($T/2 \le p < T$) et habitats peu favorables ($T/4 \le p < T/2$). Cette opération a été réalisée sur la carte des habitats potentiels actuels et les cartes des habitats potentiels à

l'horizon 2055 des scénarii RCP 4.5 et 8.5. L'outil d'analyse spatiale du logiciel Arc GIS 10.5 a permis de calculer la superficie de chaque type d'habitats suivant les régions économiques et les zones écologiques. Suite à cette analyse, la dynamique potentielle des habitats à l'horizon 2055 suivant chaque scénario climatique est déduite en faisant les différences des superficies actuelles et les superficies des différents types d'habitats suivant les deux (2) scénarii climatiques. Les données issues de calculs ont permis la construction des graphiques en se servant du Tableur Microsoft Excel.

2.6. Détermination des zones prioritaires de conservation et de mise en cultures du karité au Togo

Le logiciel Zonation version 4.0,un outil de planification de conservation a été utilisé à cet effet. Ce dernier a permis de classifier et d'identifier les habitats prioritaires en faisant sortir simultanément la qualité de ces habitats [34]. Les fichiers d'entrée dans le logiciel zonation sont les trois (3) images issues de la modélisation dans MaxEnt : habitat potentiel actuel, habitats suivant les scénarii RCP 4.5 et RCP 8.5. Ces fichiers sont au format ASCII compatible avec le logiciel zonation.

3. RÉSULTATS

3.1. Contribution des variables et validation du modèle

La Figure 4A présente le test de Jackknife sur la contribution des variables à la performance du modèle. La variable environnementale avec le gain le plus élevé lorsqu'elle est utilisée isolément dans la modélisation est l'indice d'humidité annuel (mi). Cette dernière semble donc avoir l'impact le plus important sur la distribution du karité. La variable environnementale qui réduit le plus la performance du modèle lorsqu'elle est omise est la moyenne mensuelle des variations journalières de la température (bio2). Elle semble donc avoir le plus d'informations non présentes dans les autres variables. La variable qui a le plus contribué à la modélisation est le nombre de mois secs (dm ; 56,6%), suivie respectivement du type de sol (soilrsam ; 10,4 %), des précipitations annuelles (bio 12 ; 9,7 %), précipitation du mois le plus sec (bio14 ; 17, 6 %), et l'indice d'humidité annuelle (mi ; 4,5 %). La valeur moyenne de l'AUC de l'aire sous la courbe ROC est 0,89 (Figure 4B). Cette valeur révèle la qualité du modèle à prédire la distribution des habitats favorables à la conservation et à la culture du karité au Togo.



Figure 4 : Contribution des variables dans la modélisation (A) et courbe de la valeur moyenne de l'AUC (B).

3.2. Habitats potentiels actuels du karité au Togo

La figure 5 présente la distribution des habitats potentiels du karité en fonction des zones écologiques et des régions économiques du Togo. Environ 70 % du territoire togolais est prédit très favorable à la culture et à la conservation du karité. Les habitats moyennement favorables et peu favorables occupent respectivement environ 18,06 % et 3,17 %. La zone jouxtant le littoral est prédite non favorable. Les habitats très favorables se retrouvent principalement dans les zones soudaniennes (zones écologiques I et II) dans les régions de la Kara et des Savanes.

©UBMA – 2022

Ces deux zones sont prédites très favorables et moyennement favorables au développement du karité. Presque la moitié de cette zone IV est prédite non favorable.



Figure 5 : Aire de conservation et de culture potentielle actuelle de V. paradoxa au Togo

3.3. Influence du climat sur la distribution des habitats potentiels de V. paradoxa au Togo

À l'horizon 2055, les deux (2) scénarii prédisent une régression des habitats très favorables et une augmentation des habitats moyennement et peu favorables (Figure 6). La régression des habitats très favorables est de 9,21 % et 37,39 % respectivement pour RCP 4.5 et RCP 8.5. Le taux d'augmentation des habitats moyennement favorables représente presque le double 104,76 % contre 19,36 % en considérant respectivement RCP 8.5 et RCP 4.5. Quant à l'habitat peu favorable, l'augmentation prédite est de 186,12 % pour RCP 4.5 et 191,48 % pour RCP 8.5. Les habitats non favorables actuels connaîtront une régression suivant RCP 4.5 et une légère augmentation suivant RCP 8.5.



Figure 6 : Qualité de l'habitat potentiel actuel et futur de V. paradoxa au Togo

L'impact des changements futurs sur l'habitat du karité au Togo variera en fonction des régions économiques et zones écologiques (Figure 7). Cependant, les impacts seront plus remarqués dans les régions méridionales que septentrionales. Bien que régressif, la région de la Kara est la zone qui devra rester la plus favorable au

développement de l'espèce suivant les deux scénarii : RCP 4.5, -3,44 % et RCP 8.5, -25,74 %. Par contre, on note une augmentation des habitats moyennement favorables. Les taux de régression les plus élevés correspondront respectivement aux régions Maritime et Plateaux avec des taux de -28,28 % et -18,31 %(Tableau 3).



Figure 7 : Aires de conservation et de culture potentielle du karité à l'horizon 2055 suivant les régions économiques du Togo.

Tableau 3 : Taux potentiel de la dynamique des habitats du karité suivant les régions économiques du Togo

	RCP 4.5				RCP 8.5				
Régions	Très	Moyennement	Peu	Non	Très	Moyennement	Peu	Non	
	favorable	favorable	favorable	favorable	favorable	favorable	favorable	favorable	
Savanes	-7.47	29.99	0.00	0.00	-33.05	101.71	0.00	0.00	
Kara	-3.44	55.01	0.00	0.00	-28.73	282.37	0.00	0.00	
Centrale	-5.12	10.08	105.88	-91.49	-25.74	88.08	21.07	1285.00	
Plateaux	-18.31	15.37	211.98	-66.48	-33.47	24.25	-15.36	269.01	
Maritime	-28.28	15.42	665.48	-1.10	-60.62	24.24	87.56	0.89	

Les deux scénarii prédisent qu'une grande partie de la zone écologique V demeurera non favorable pour le développement du karité(Figure8). Les habitats non favorables connaîtront une régression dans la zone écologique IV au profit des habitats peu favorables. Les habitats très favorables se retrouvent plus dans la zone II (83,66 %) en RCP 4.5 et dans la zone I en RCP 8.5 (63,79 %).



Figure 8 : Aire de conservation et de culture potentielle à l'horizon 2055 sous les scénarii suivant les zones écologiques

Tableau 4 : Taux potentiel de la dynamique des habitats du karité en fonction des zones écologiques du Togo suivant le scénarii RCP 4.5 et 8.5

	RCP 4,5				RCP 8,5				
Régions	Très	Moyennement	Peu	Non	Très	Moyennement	Peu	Non	
	favorable	favorable	favorable	favorable	favorable	favorable	favorable	favorable	
Zone I	2.71	-11.68	0.00	0.00	-23.48	116.23	0.00	0.00	
Zone II	-11.10	175.38	0.00	0.00	-47.50	233.66	0.00	0.00	
Zone III	-17.25	87.59	55.64	-100.00	-22.79	26.12	109.45		
Zone IV	-98.30	-41.06	931.80	14.61	-81.91	-57.47	-47.14	300.14	
Zone V	3.78	13.11	446.43	-18.07	14.46	-63.23	724.62	-57.47	

3.4. Zones prioritaires de conservation et de culture du karité au Togo

La figure 9 montre les zones prioritaires pour la conservation et la vulgarisation du karité au Togo. Les 5 % voir les 15 % de l'aire de développement prioritaire de la mise en culture et de conservation/gestion durable du karité au Togo se situent dans les zones des plaines du nord et du sud correspondant respectivement aux zones écologiques I et III. En particulier la zone des montagnes du sud (zones écologiques IV) est prédite quasiment non prioritaire, 95,02 % étant quasiment non conseillé pour la conservation et la mise en culture du karité (Tableau 5). La tendance devient un peu plus mitigée lorsqu'on considère les régions. Cependant, les aires prédites très prioritaires pour la conservation et la mise en culture du karité sont principalement localisées dans la région de la Kara (7,57 %). La région de la Kara est la zone la plus importante en termes de conservation et de mise en culture du karité tandis qu'elles sont peu prédites dans les régions Maritime et Savanes.



Figure 9 : Classification des habitats prioritaires de conservation et de vulgarisation du karité au Togo.

T 11 C	a c .	1 .	1	C 1 1	/ 1	• • • •
1 2012211 5 2	Viinorticio	doc nivoniv /	a nrioritae an	tonetion dag	70000 00000	101100 of ronione
rancau.).	. Subernete	ues inveaux i		IONCLION UCS	701103 000102	IUUUUS ULIUPPIONS

Niveau de priorité		0 - 20	20 - 50	50 - 75	75 - 90	90 - 95	95 - 98	98 - 100
	Ι	0.38	30.49	28.69	17.61	10.25	7.40	5.17
	Π	1.34	42.19	39.72	12.98	1.69	0.96	1.11
Zones écologiques	Ш	14.53	29.30	24.85	22.87	5.27	2.26	0.91
	IV	95.08	4.72	0.18	0.02	0.00	0.00	0.00
	V	47.29	31.99	14.10	3.82	0.99	0.85	0.96
Régions	Savanes	0.09	44.45	38.11	12.74	4.02	0.57	0.02
	Kara	0.41	27.76	25.04	18.50	10.98	9.73	7.57
	Centrale	13.44	24.30	32.21	23.63	4.34	1.40	0.68
	Plateaux	34.60	30.07	18.58	11.55	2.95	1.55	0.70
	Maritime	57.20	28.65	10.61	2.15	0.39	0.56	0.43

4. **DISCUSSION**

La qualité du modèle a été évaluée à travers la statistique AUC (Area Under Curve). Cette valeur AUC est supérieure à 0,8.Ceci indique une bonne capacité du modèle à prédire les habitats favorables[32] au développement du karité au Togo sous les différents scénarii climatiques. Cette valeur de l'AUC est comparable à celle obtenue par Dimobe *et al.* [12] dans le cadre de la modélisation de la niche écologique et l'impact des changements climatiques sur l'habitat du karité au Burkina Faso.

On note une contribution très significative du nombre de mois secs dans la distribution du karité. Les variables édaphiques, les précipitations annuelles, les précipitations du mois le plus sec et l'indice d'humidité sont relégués au second plan. Ce résultat se rapprochent de ceux de Dimobe *et al.* [12] et de Avaligbé *et al.* [13] sur le karité au

©UBMA – 2022

Burkina Faso et au Bénin. Ces auteurs ont trouvé que la distribution des espèces végétales est principalement influencée par des facteurs climatiques. Cependant la contribution des variables édaphiques n'est pas relevée par les précédentes études au Bénin et au Burkina Faso [12, 13]. Le nombre de mois secs est un facteur cardinal pour la biologie du karité, notamment sa phénologie. Ce facteur environnemental agit en particulier sur la reproduction de la plante en intervenant dans la floraison et la fructification du karité, par conséquent sur la productivité [13, 35], la germination et la dissémination. L'indice d'humidité annuel et les précipitations annuelles sont liés et conditionnent la disponibilité de l'eau. Elles agissent sur la croissance et la phénologie de la plante à travers leur action directe sur la physiologie de la plante. Selon Nouvellet *et al.* [36], le karité pousse dans les zones arides et semi-arides où les quantités d'eau varient de 600 à 1400 mm. Il tolère les périodes de sécheresse prolongée pouvant aller jusqu'à huit (8) mois [37]. Bien que le karité soit connu comme une espèce se développant sur une diversité de sol, il est moins présent au niveau des ripisylves, les sols argileux et les stations marécageuses soumises aux inondations prolongées [38]. Cela explique le fait que les habitats favorables à *V. paradoxa* soient plus représentés dans la partie septentrionale du pays et moins représenté dans les zones avec un indice d'humiditéélevé : zones écologiques IV et V. En particulier, le sud-est du Togo est assez reconnu pour ces sols argileux à hydromorphes, par conséquent non favorable au développement du karité.

Néanmoins, le modèle présente certaines limites telles que la non-prise en compte des paramètres démographiques (fécondité, mortalité, croissance) et la dynamique des populations. Or, la capacité de dispersion des espèces ainsi que leur structure sont des facteurs déterminants dans l'impact potentiel du changement climatique sur leurs habitats. Cependant la prise en compte de ces paramètres dans la modélisation paraît plus contraignante et difficile surtout à une grande échelle. Les variabilités microclimatiques et génétiques restent aussi des paramètres permettant une amélioration des modèles.

Certains habitats favorables actuels correspondent à des endroits où l'espèce n'est pas réellement présente. Des études antérieures ont démontré que la niche fondamentale d'une espèce est presque toujours plus grande que sa niche réalisée [30, 39]. Ce dernier n'est qu'une partie de la niche réalisée, l'espèce étant souvent contrainte par la présence et les interactions d'autres espèces [40].

Les habitats favorables à la culture de *V. paradoxa* sont localisés principalement dans la zone des plaines du nord et dans les savanes soudano-guinéennes (zone écologique I et II). Les conditions climatiques de ces zones satisfont l'optimum écologique existentiel de l'espèce[36]. Les habitats inappropriés pour l'espèce se retrouvent au sud-ouest du pays dans les zones à deux saisons pluvieuses et dans la partie méridionale du pays correspondant aux zones écologiques IV et V. Les températures et les fortes précipitations qui prévalent dans ces zones sont moins favorables à l'espèce.

L'habitat du karité à l'horizon 2055 varie selon les types de scénarii considérés. Ces projections climatiques indiquent que la superficie des habitats actuellement favorables à la culture du karité au Togo ne restera pas stable dans le futur. Ces variations prévisionnelles ont été largement rapportées dans la littérature [41, 42]. De façon générale, les habitats potentiels actuels du karité connaîtront une régression au détriment des habitats moyennement, peu et non favorables. Cette réduction pourrait être liée à la transition prévue vers un climat légèrement plus aride. Les températures élevées pourraient provoquer un avortement des fleurs et réduire considérablement la qualité des fruits [10]. La réduction et le changement de l'habitat du karité suite aux changements climatiques ont également été rapportés au Burkina Faso [12]. Ces résultats sont contraires à ceux de Platts *et al.* [11] qui suggèrent que les habitats favorables à *V. paradoxa* s'étendraient. Cette divergence serait liée aux conditions climatiques, à la taille de leurs zones d'étude et au nombre de points de présences utiliser dans la modélisation. Il est démontré que la précision du modèle augmente avec la taille du nombre de points de présence [43]. Par ailleurs, l'augmentation de la taille de la zone d'étude réduit la prise en compte de contraintes locales.

La présente étude prédit les zones écologiques I et III, en particulier la zone I comme des zones prioritaires de conservation et de mise en culture du karité au Togo. Les zones des montagnes du Togo et des plaines côtières demeurent très faiblement prioritaires. En fonction des régions : la Kara, la Centrale et le sud-est et nord-Est de la région des Plateaux sont des zones prioritaires. En plus de permettre le classement de la viabilité des zones, cette information permet de mieux juger le rapport coût et conservation/valorisation. Ce type d'information s'avère important pour mieux raisonner les choix des aires de conservation, de valorisation et de mise en culture des espèces. Les proportions des habitats prédites très favorables sont globalement supérieures aux habitats de priorité élevée. Ce qui signifie qu'une zone favorable n'est pas forcément une zone prioritaire pour la conservation ou de valorisation. Ceci se justifie par la dynamique de l'habitat suite aux variabilités climatiques futures.

5. CONCLUSION

La présente étude met en lumière les principales variables environnementales intervenant dans la distribution du karité au Togo ainsi que l'impact probable du changement climatique sur l'habitat de l'espèce à l'horizon 2055. Le nombre de mois secs est la variable environnementale ayant le plus contribué (56,60 %) à la distribution du karité. Sous les conditions climatiques actuelles, 69,62 % du territoire togolais sont prédits très favorables à la culture du karité avec une forte concentration dans la région de la Kara, la région des Savanes et la région Centrale. À l'horizon 2055, les habitats très favorables diminueront. Cette régression est plus importante sous le scénario RCP 8.5. Les résultats sur les aires de priorisation constituent un atout indéniable pour l'optimisation des investissements de la conservation, la valorisation et la mise en culture de l'espèce au Togo. Les zones les plus prioritaires se retrouvent plus dans les zones écologiques I et III. Sur le plan administratif, la région de la Kara est la plus conseillée pour la mise en œuvre de la culture. La prise en compte de ces résultats dans les politiques de développement contribuerait à garantir une conservation et une utilisation durable du karité au Togo. Compte tenu de l'importance socio-économique de l'espèce, des opérations de plantation devraient être promues et couplées aux programmes de restauration des paysages forestiers en cours au Togo. Des institutions de recherches agronomiques et forestières devraient mettre en place les bonnes pratiques culturales et promouvoir des nouvelles techniques de multiplication végétative comme le greffage, le marcottage et le bouturage.

REMERCIEMENTS

Cet article est rédigé dans le cadre du programme postdoctoral « the Islamic Development Bank and The World Academy of Sciences Postdoctoral Fellowships Programme(IsDB-TWAS)». Les auteurs remercient tous ceux qui ont contribué dans la collecte des données de terrain en particulier Dr Koutchoukalo Aleza de l'Agence Nationale de Protection Civile (ANPC) du Togo.

RÉFÉRENCES

1. Poudyal M., 2011. Chiefs and Trees: Tenures and Incentives in the Management and Use of Two Multipurpose Tree Species in Agroforestry Parklands in Northern Ghana. *Society & Natural Resources* Vol. 24(10) : 1063-1077.

2. Bup D.N., Mohagir A.M., Kapseu C. & Mouloungui Z., 2014. Production zones and systems, markets, benefits and constraints of shea (*Vitellaria paradoxa* Gaertn) butter processing. *OCL* Vol. 21(2) : D206.

Choungo Nguekeng P.B., Hendre P., Tchoundjeu Z., Kalousová M., Tchanou Tchapda A.V., Kyereh D., Masters E. & Lojka B., 2021. The Current State of Knowledge of Shea Butter Tree (*Vitellaria paradoxa* CF Gaertner.) for Nutritional Value and Tree Improvement in West and Central Africa. *Forests* Vol. 12(12) : 1740.
 Diarassouba N., Koffi K.E., N'Guessan K.A., Van Damme P. & Sangare A., 2008. Connaissances

locales et leur utilisation dans la gestion des parcs à karité en Côte d'Ivoire. *Afrika Focus* Vol. 21(1): 77-96.
5. Kpegba K., Kpokanu S.A., Simalou O., Novidzro K.M. & Koumaglo K.H., 2017. Evaluation des

techniques de production du beurre de karité au Togo. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* Vol. 11(4) : 1577-1591.
Atato A., Wala K., Batawila K., Woegan A.Y. & Akpagana K., 2010. Diversité des Fruitiers Ligneux

Spontanés du Togo. *Fruit Veg. Cereal Sci. Biotechno.* Vol. 4(Special Issue 1) : 1-9.
Saidou A., Balogoun I., Kone B., Gnangle C. & Aho N., 2012. Effet d'un système agroforestier à karité (*Vitellaria paradoxa* CF Gaertn) sur le sol et le potentiel de production du maïs (*Zea maize*) en zone Soudanienne du Bénin. *Int. J. Biol. Chem. Sci.* Vol. 6(5) : 2066-2082.

8. Kadévi K., 2001. Statistiques sur les Produits Forestiers Non Ligneux (PNFL) dans la republique togolaise. In. FAO, 40.

9. Aleza K., Villamor G.B., Nyarko B.K., Wala K. & Akpagana K., 2018. Shea (*Vitellaria paradoxa* Gaertn CF) fruit yield assessment and management by farm households in the Atacora district of Benin. *Plos one* Vol. 13(1) : 20.

10. Dao M.C.E. & Pare E., 2015. Perceptions paysannes de l'effet du changement climatique sur le karité et stratégies d'adaptation au Burkina Faso: Farmers' perceptions of the effect of climate change on shea tree and adaptation strategies in Burkina Faso. *Sciences Naturelles et Appliquées* Vol. 34(81-92.

11. Platts P.J., Poudyal M. & McClean C.J., 2010. *Modelling Shea under climate scenarios*. In., University of York, UK, 14.

12. Dimobe K., Ouédraogo A., Ouédraogo K., Goetze D., Stein K., Schmidt M., Nacoulma B.M.I., Gnoumou A., Traoré L. & Porembski S., 2020. Climate change reduces the distribution area of the shea tree (*Vitellaria paradoxa* CF Gaertn.) in Burkina Faso. *Journal of Arid Environments* Vol. 181(104237.

13. Avaligbé Y.J.F., Chabi F.O., Gnanglè C.P., Bello O.D., Yabi I., Ahoton L. & Saïdou A., 2021. Modelling the Current and Future Spatial Distribution Area of Shea Tree (*Vittelaria paradoxa* CF Gaertn) in the Context of Climate Change in Benin. *American Journal of Climate Change* Vol. 10(3) : 263-281.

©UBMA – 2022

14. Brunel J.-F., Hiepko P. & Scholz H., 1984. Flore analytique du Togo: phanérogames. *Englera* Vol. : 3-751.

15. Ern H., 1979. Die Vegetation Togos. Gliederung, Gefährdung, Erhaltung. *Willdenowia* Vol. 9(295-312.

16. Akpagana K. & Bouchet P., 1994. Etat actuel des connaissances sur la flore et la végétation du Togo. *Acta botanica gallica* Vol. 141(3) : 367-372.

17. Folega F., Atakpama W., Kanda M., Wala K., Batawila K. & Akpagana K., 2019. Agroforestry parklands and carbon sequestration in tropical Sudanese region of Togo. *Rev. Mar. Sci. Agron. Vét.* Vol. 7(4) : 563-570.

18. Atakpama W., Atoemne K., Egbelou H., Padakale E., Batawila K. & Akpagana K., 2022. Distribution et démographie des parcs à rôniers dans la Région des Savanes du Togo. *African Journal on Land Policy and Geospatial Sciences* Vol. 5(2) : 290-302.

19. Dourma M., Wala K., Guelly K.A., Bellefontaine R., Deleporte P., Akpavi S., Batawila K. & Akpagana K., 2012. Typologie, caractéristiques structurales et dynamique des faciès forestiers fragiles à *Isoberlinia* spp. en vue de leur gestion au Togo. *Bois et forêts des tropiques* Vol. 313(3) : 19-34.

20. Wala K., Guelly A.K., Batawila K., Dourma M., Sinsin B. & Akpagana K., 2009. *Traditional agroforestry systems in Togo: variability according to latitude and local communities*. In Parotta JA, Oteng-Yeboah A & Cobbinah J (eds): Traditional Forest-Related Knowledge and Sustainable Forest Management in Africa. IUFRO (International Union of Forestry Research Organizations) Secretariat, Accra, Ghana, 21-27.

21. Arbonnier M., 2002. Arbres, arbustes et lianes d'Afrique de l'Ouest. 2e ed. CIRAD, MNHN, 673 p.

Ruyssen B., 1957. Le karité au Soudan. Agronomie Tropicale Vol. 12(3): 279-306.
 MERE/CIZ 2016. Péquitate de l'importaine Fongetier National (IEN) du Tago. In ProPh

23. MERF/GIZ, 2016. *Résultats de l'Inventaire Forestier National (IFN) du Togo*. In. ProREDD, Lomé, Togo, 68.

24. Fitzpatrick M.C. & Hargrove W.W., 2009. The projection of species distribution models and the problem of non-analog climate. *Biodiversity Conservation* Vol. 18(8) : 2255-2261.

25. Platts P.J., Omeny P. & Marchant R., 2015. AFRICLIM: high-resolution climate projections for ecological applications in Africa. *African Journal of Ecology* Vol. 53(103-108.

26. Meinshausen M., Smith S.J., Calvin K., Daniel J.S., Kainuma M.L., Lamarque J.-F., Matsumoto K., Montzka S.A., Raper S.C. & Riahi K., 2011. The RCP greenhouse gas concentrations and their extensions from 1765 to 2300. *Climatic Change* Vol. 109(1) : 213-241.

27. IPCC, 2014. *Summary for Policymakers*. In Cambridge CUP (ed) Mitigation of Climate Change. Contribution of Working Group III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. United Kingdom and New York, NY, USA.

28. Phillips S.J., Anderson R.P. & Schapire R.E., 2006. Maximum entropy modeling of species geographic distributions. *Ecol. Model*. Vol. 190(231-259.

29. Urbina-Cardona J.N. & Loyola R.D., 2008. Applying niche-based models to predict endangered-hylid potential distributions: are neotropical protected areas effective enough? *Tropical Conservation Science* Vol. 1(4): 417-445.

30. Atakpama W., Wala K., Gouwakinnou G.N., Pereki H., Akodewou A., Batawila K. & Akpagana K., 2016. Abundance, distribution pattern and potential suitable habitat of *Sterculia setigera* Del. in Togo (West Africa). *International Journal of Innovation and Scientific Research* Vol. 26(1) : 23-38.

31. Moukrim S., Lahssini S., Rifai N., Menzou K., Mharzi-Alaoui H., Labbaci A., Rhazi M., Wahby I., El Madihi M. & Rhazi L., 2020. Modélisation de la distribution potentielle de *Cedrus atlantica* Manetti au Maroc et impacts du changement climatique. *Bois & Forets des Tropiques* Vol. 344(3-16.

32. Araújo M.B., Pearson R.G., Thuiller W. & Erhard M., 2005. Validation of species–climate impact models under climate change. *Global Change Biology* Vol. 11(9) : 1504-1513.

33. Moukrim S., Lahssini S., Rhazi M., Alaoui H.M., Benabou A., Wahby I., El Madihi M., Arahou M. & Rhazi L., 2018. Climate change impacts on potential distribution of multipurpose agro-forestry species: *Argania spinosa* (L.) Skeels as case study. *Agroforestry Systems* Vol. 93(4) : 1209-1219.

34. Rabenandrasana J.C.N., Randrianasolo H., Randrianarisoa J. & Ranoasy H., 2018. *Manuel de mise en œuvre de l'outil « Zonation » : cas du paysage CAZ. version 2.1*. Madagascar: Conservation International, 55 p.
35. Boffa J.-M., 2000. Les parcs agroforestiers en Afrique subsaharienne : clés de la conservation et d'une gestion durable. *Unasylva* Vol. 34(200) : 11-17.

36. Nouvellet Y., Kassambara A. & Besse F., 2006. Le parc à karités au Mali: inventaire, volume, houppier et production fruitière. *Bois et Forets des Tropiques* Vol. 287(1) : 5-20.

37. Vermilye K.L., 2004. *Vitellaria paradoxa and the feasibility of a Shea butter project in the North of Cameroon*. University of Montana 83 p.

38. Oyen L.P.A. & Lemmens R.H.M.J., 2002. Ressources végétales de l'Afrique tropicale. *Précurseurs* Vol. : 107-172.

39. Pearson R.G. & Dawson T.P., 2003. Predicting the impacts of climate change on the distribution of species: are bioclimate envelope models useful? *Global ecology and biogeographie* Vol. 12(5) : 361-371.

40. Van Dyke F., 2008. *Conservation biology: foundations, concepts, applications*. Springer Science & Business Media, 477 p.

©UBMA – 2022

41. Araújo M.B. & New M., 2007. Ensemble forecasting of species distributions. *Trends in ecology evolution* Vol. 22(1) : 42-47.

42. Fandohan A.B., Oduor A.M., Sodé A.I., Wu L., Cuni-Sanchez A., Assédé E. & Gouwakinnou G.N., 2015. Modeling vulnerability of protected areas to invasion by *Chromolaena odorata* under current and future climates. *Ecosystem Health and Sustainability* Vol. 1(6) : 1-12.

43. Benkendorf D.J. & Hawkins C.P., 2020. Effects of sample size and network depth on a deep learning approach to species distribution modeling. *Ecological Informatics* Vol. 60(101137) : .

Décoloration du méthyl orange en présence du cuivre via un procédé Fenton-like hétérogène

Meriem Hamidani, Souad Djerad*

Laboratoire de Génie de l'Environnement, Département de Génie des Procédés, Université Badji Mokhtar - Annaba, Algérie

Info. Article	RESUME
<i>Historique de l'article</i> Received 16/09/2022	Dans ce travail, une poudre de cuivre a été synthétisée avec une méthode éco- compatible basée sur la réduction d'une solution de sulfate de cuivre avec
Revised 26 /10/2022	l'ascorbate de sodium (vitamine C). La poudre obtenue est composée
Accepted 27/10/2022	majoritairement de cuivre métallique (Cu) avec la présence mineure de cuprite (Cu ₂ O). Le produit obtenu a été utilisé pour générer in-situ H ₂ O ₂ /'OH via une
	réaction d'oxydo-réduction se produisant en milieu aqueux acide entre le
Mots-clés:	cuivre et l'oxygène dissout dans l'eau. Le cuivre a été utilisé dans une réaction
Cuivre. Ascorbate de sodium.	de decoloration du methyl orange (MO). Les resultats ont montre que

l'utilisation 30 mg du cuivre à 60 °C a totalement décoloré le MO au bout de

90 min. L'application des ultrasons à 40 kHz et l'ajout de H₂O₂ à 6 mM à

fortement réduit le temps pour la décoloration totale à 6 min.

Cuivre, Ascorbate de sodium, Réduction, Methyl Orange, H₂O₂ in situ, Radicaux hydroxyls, POAs.

* Auteur Correspondant: Souad Djerad Email: <u>s_djerad@hotmail.com</u>

1. INTRODUCTION

La pollution environnementale provoquée par le rejet de produits toxiques dans l'eau et les sols est considérée comme l'un des problèmes majeurs de ce siècle [1]. Les procédés d'oxydation avancés (POAs) générant des espèces oxydantes de différentes natures sont considérés comme les méthodes les plus prometteuses pour le traitement des polluants organiques [2]. L'une des méthodes les plus utilisées est le procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) qui utilise le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) comme oxydant et le Fe^{2+} comme catalyseur [3]. Le mélange de ces deux réactifs génère des espèces radicalaires comme le radical hydroperoxyle (HO[•]₂) et le radical hydroxyle (•OH). Ce dernier étant le deuxième oxydant le plus puissant dans la nature après le fluor [3].

Un grand nombre de travaux de recherche a été consacré à l'utilisation de cette méthode dans la dépollution des effluents liquides [2-4]. La plupart des travaux utilisent le 'Fenton homogène' dans lequel les deux réactifs sont sous forme dissoute dans l'eau. Cependant, malgré sa facile mise en œuvre, ce procédé nécessite l'utilisation continue de H_2O_2 ce qui peut être onéreux de point de vue économique et dangereux lors de la manipulation du liquide. Afin de pallier à ce problème, il a été découvert que certains métaux dans des conditions opératoires bien définies peuvent produire le H_2O_2 dans l'eau [5].

La production in situ de H₂O₂ par un métal (M) a lieu lorsque le potentiel redox du couple (M/Mⁿ⁺) est inférieur à celui du couple (O₂/H₂O₂). C'est le cas de l'aluminium (Al/Al³⁺ = -1,67 V), du fer (Fe/Fe²⁺ = -0,44 V) et du cuivre (Cu/Cu²⁺ = + 0,34 V) qui possèdent des potentiels redox inférieurs à celui du couple (O₂/H₂O₂ = +0,7 V) favorisant ainsi la réduction de l'oxygène dissout dans l'eau en peroxyde d'hydrogène.

Ce phénomène d'oxydo-réduction se produit en milieu aéré et acide qui favorise l'oxydation du métal et la réduction de l'oxygène dissout dans l'eau, autrement, en milieu non aéré ce phénomène de formation de H₂O₂n'aura pas lieu.

Dans la littérature, le fer a été considéré comme le meilleur catalyseur dans le procédé Fenton à cause de considérations économiques mais aussi d'efficacité, et peu de travaux ont été consacrés à l'utilisation d'autres types de catalyseurs [2-5]. Le cuivre est un métal stable qui possède des propriétés de conduction électrique et thermique intéressantes. Ces caractéristiques font parties des critères d'un bon catalyseur. Le cuivre peut être utilisé pour la génération in-situ de H_2O_2 selon les réactions suivantes [5]:

$Cu^0 \leftrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$	$(E_0 = 0.34 \text{ V})$	(1)
$Cu^0 \leftrightarrow Cu^+ + e^-$	$(E_0 = 0,52 \text{ V})$	(2)
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \longleftrightarrow H_2O_2$	$(E_0 = 0,7 V)$	(3)

Une fois le peroxyde d'hydrogène formé, il permet la mise en place d'un processus type Fenton-like grâce à la présence simultanée de H_2O_2 et Cu^+/Cu^{2+} dans la solution et générant des radicaux libres :

$$Cu^{+} + H_2O_2 \rightarrow Cu^{2+} + OH^{-} + OH$$
(4)

©UBMA – 2022

(5)

$$Cu^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Cu^+ + HO_2^{\bullet} + H^+$$

La formation des radicaux 'OH et HO'₂dans un milieu contenant des polluants organiques va permettre leur dégradation grâce à des réactions d'oxydation rapides :

$$'OH/HO'_2 + polluants organiques \rightarrow Produits$$
 (6)

Cependant, peu de travaux ont été réalisés sur l'utilisation du cuivre solide dans le procédé Fenton hétérogène [5] et aucun travail n'a été trouvé dans la littérature utilisant le cuivre métallique combiné avec son oxyde dans ce cas.

Ainsi, ce travail a été consacré à la synthèse d'une poudre à base de cuivre par réduction chimique d'un sel de cuivre par l'ascorbate de sodium. La synthèse a été réalisée sans protection de l'air afin de permettre l'oxydation d'une fraction du cuivre métallique pour obtenir une poudre composée de Cu+Cu₂O.

L'ascorbate de sodium utilisé comme réducteur est un produit non toxique et consommé par les êtres humains. En effet, l'ascorbate de sodium (E301) est le sel de l'acide ascorbique ou vitamine C (E300). Les deux produits sont employés comme additifs alimentaires jouant le rôle d'antioxydants, de préservateurs de couleur ou de suppléments vitaminiques. Ils sont utilisés dans les pâtés des viandes, les aliments surgelés, les aliments pour bébé et dans les cosmétiques [6].Cette méthode de synthèse est ainsi considérée comme verte.

Afin d'étudier l'efficacité du cuivre synthétisé dans le procédé Fenton, la poudre a été testée dans la décoloration du méthyl orange (MO).Le méthyl orange est une substance organique hétérocyclique de formule $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$. Ce colorant est très utilisé dans l'industrie du papier et du textile ainsi que comme indicateur coloré dans les réactions chimiques. Il est aussi très utilisé comme molécule test représentant les composés organiques anioniques.

Dans ce travail le cuivre synthétisé jouera donc le rôle d'un catalyseur solide dans le Procédé Fenton hétérogène mais aussi de générateur de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) qui est l'oxydant dans ce procédé.

Cette double fonction du cuivre permet la mise en place d'un procédé très simple de dégradation des polluants organiques dans lequel on n'aura besoin de mettre en contact que la poudre synthétisée et le polluant. Ceci rend cette méthode très attractive du point de vue économique et environnementale.

2. SYNTHESE ET CARACTERISATION DU CUIVRE

Le cuivre a été préparé comme suit : 25 mmol de CuSO₄ont été mélangés avec 25 mmol d'ascorbate de sodium à 60°C sous une agitation magnétique de 250 tr/min. La concentration des réactifs, la température de synthèse et la vitesse d'agitation ont été choisis après une série d'expériences préliminaires ayant pour but d'optimiser les conditions opératoires de synthèse.

Le mélange des deux solutions forme instantanément une suspension de couleur jaune qui se transforme en orange, marron et enfin en rose. La transformation de la suspension jaune en orange indique la formation de la cuprite (Cu₂O) et la couleur rose qui apparait au bout de 30 min indique la présence du cuivre métallique (Cu). Le temps total fixé pour l'expérience a été de 60 min afin de s'assurer de la réduction de la totalité des ions cuivriques.

A la fin de l'opération, les particules ont été filtrées, lavées avec de l'eau distillée, séchées à l'air libre et stockées. La constitution des phases a été réalisée avec un diffractomètre à rayons X Rigaku-Ultima IV utilisant le rayonnement CuK α (λ =1,5406 Å) entre 20 et 80°. La morphologie des particules a été examinée au microscope électronique à balayage FEI Quanta 250 FEG.



Figure 1. Caractérisation du cuivre synthétisé par MEB (a) et DRX (b)

La poudre obtenue est formée de particules de dimension allant de 0,5 à 1,5 μ m agglomérées en particules de plus grandes tailles d'environ 8 μ m (Figure 1a). Cette agglomération est la conséquence de l'absence d'agents de dispersion généralement utilisés dans la synthèse des poudres. ©UBMA – 2022 L'analyse par DRX montre un solide composé de cuivre métallique (Cu) $(2\theta = 43,3^{\circ}-50,4^{\circ}-74,1^{\circ})$ avec une taille des cristallites calculée avec la méthode de Scherrer de 652,4 nm et de cuprite Cu₂O ($2\theta = 29,6^{\circ}-36,5^{\circ}-42,4^{\circ}-61,4^{\circ}$) ayant une taille des cristallites de 102,82 nm (Figure 1b). Le cuivre métallique Cu est majoritaire par rapport à la cuprite Cu₂O.

3. APPLICATION DU CUIVRE DANS LA DECOLORATION DU MÉTHYL ORANGE

L'expérience de dégradation du MO a été menée comme suit : une masse m du cuivre a été ajoutée à 100 mL d'une solution de méthyl orange (MO) à la concentration de 10⁻⁵ M et acidifiée à pH 3 en utilisant l'acide sulfurique.

L'expérience a été réalisée dans un bain thermostaté sous agitation magnétique constante de 100 tr/min. Le milieu acide a été choisi car des expériences préliminaires ont montré qu'en milieu neutre aucune réaction ne se produit en présence du cuivre et du colorant.

Après chaque intervalle de temps, des prélèvements de la solution sont effectués à l'aide d'une seringue (V=3mL) pour être analysés par un spectrophotomètre UV/Visible (JENWAY 6705 UV/Vis) à la longueur d'onde λ =508 nm. Une fois analysé, l'échantillon est remis à la solution afin de préserver le volume total de la solution. Chaque expérience a été répétée 3 fois. Les valeurs de l'absorbance sont notées avec lesquelles le pourcentage de décoloration du MO a été calculé comme suit :

Efficacité de décoloration (%) =
$$\left(\frac{A_0 - A_t}{A_0}\right) X \, 100$$
 (7)

avec A₀ étant l'absorbance initiale et A_t l'absorbance à différents temps t.

Tout d'abord, la décoloration du méthyl orange (MO) a été étudiée en présence du cuivre seul (système Cu) en variant les paramètres opératoires tels que la masse du cuivre, la température, le pH et le volume de la solution afin de les optimiser. Par la suite le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) à différentes concentrations a été ajouté au cuivre (système Cu/H₂O₂) afin d'accélérer un peu plus la réaction et déterminer la concentration optimale de H_2O_2 . De même, les ultrasons ont été appliqués avec le cuivre (système Cu/US) et enfin les trois paramètres ont été combinés ensemble (système Cu/H₂O₂/US). Les résultats sont présentés ci-après.

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Système Cu

L'effet de la masse du cuivre a été étudié en testant différentes quantités : 10- 20- 30 et 40 mg. Les autres paramètres ont été maintenus constants soient : 60 °C, 100 tr/min et pH 3. Les résultats montrent que l'efficacité de la décoloration augmente avec l'augmentation de la masse du cuivre (Figure 2a). Ceci est due au fait que l'augmentation de la quantité du cuivre produit plus de molécules de H_2O_2 qui a leur tour vont former plus de radicaux hydroxyles et attaquer plus rapidement les molécules du colorant.

Une décoloration totale a été obtenue avec 30 et 40 mg après 90 min. Avec 10 et 20 mg la cinétique de la réaction est plus lente enregistrant 87,11 et 97,48 % respectivement après 160 min.

La décoloration du méthyl orange suit une cinétique de pseudo-premier ordre pour laquelle l'équation suivante peut être utilisée :

$$\ln(\frac{A_0}{A}) = k.t \tag{8}$$

Avec A₀ l'absorbance initiale et A_t l'absorbance à différents temps t et k la constante de vitesse (min⁻¹).

Le calcul des constantes de vitesse (k) pour l'effet de la masse du cuivre a montré que la valeur a augmenté de 0,03 min⁻¹ avec 10 mg à 0,083 min⁻¹ avec 40 mg (tableau 1). Il faut toutefois remarquer que la décoloration démarre rapidement quel que soit la quantité utilisée du cuivre. Ceci peut être constaté dans les 5 premières minutes où les cinétiques étaient relativement les mêmes. Ce fait est probablement lié à la forte réactivité du solide préparé. D'un autre côté, et étant donné que la décoloration totale a été atteinte en même temps avec 30 et 40 mg, la masse de 30 mg a été choisie pour le reste des opérations.

L'effet de la température a été étudié en testant différentes valeurs allant de 30 à 60 °C en utilisant 30 mg de cuivre, un pH de la solution de 3 et une agitation de 100 tr/min. Les résultats montrent que la décoloration est favorisée par l'augmentation de la température (Figure 2b). En effet, le pourcentage de décoloration est passé de 73,46 % à 30 °C après 160 min à 100 % à 60 °C après 90 min. Ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation de l'agitation des espèces réactives avec l'augmentation de la température engendrant des collisions importanteset accélérant par conséquent les réactions chimiques [7]. La constante de vitesse calculée à 60 °C (0,041 min⁻¹) est 2,85 fois celle enregistrée à 30 °C (0,014 min⁻¹).



Figure 2. Effet de la masse du cuivre (a), de la température (b), du volume de la solution (c) et du pH (d) sur la décoloration du méthyl orange

Le calcul des constantes de vitesse à différentes températures a permis la détermination de l'énergie d'activation de la réaction en utilisant l'équation d'Arrhenius $k = Ae^{-Ea/RT}$. Le traçage de ln k en fonction de 1/T pour chaque température a été effectué afin de déterminer la pente Ea/R qui a permis de calculer l'énergie d'activation Ea = 49,13 kJ/mol (Figure 3).



Figure 3.Détermination de l'énergie d'activation pour la réaction de décoloration du MO par le cuivre.

L'effet du volume de la solution a été étudié en testant trois valeurs 100, 150 et 300 mL en utilisant 30 mg de cuivre et en travaillant à 60 °C et 100 tr/min. Les résultats montrent que la diminution du volume de la solution augmente l'efficacité de décoloration (Figure 2c). Ceci est probablement dû à l'augmentation des fréquences de collision entre les réactifs se produisant dans les petits volumes et résultant dans l'accélération des réactions [8]. La constante de vitesse a augmenté de 2,5 fois lorsque le volume de la solution a diminué de 300 mL $(0,016 \text{ min}^{-1})$ à 100 mL $(0,041 \text{ min}^{-1})$.

\bigcirc UBMA - 2022

L'effet du pH de la solution du colorant a été étudié en testant trois valeurs 3, 4 et 5 en utilisant 30 mg de cuivre à 60 °C et une agitation de 100 tr/min. Les résultats montrent que le milieu acide est favorable à la décoloration du méthyl orange (Figure 2d). A pH 3, la constante de vitesse (0,041 min⁻¹) est 3,2fois supérieure à celle calculée à pH 5 (0,013 min⁻¹). Le milieu acide est propice à l'oxydation du cuivre pour générer des électrons et provoquer la formation de H₂O₂ et des radicaux hydroxyles.

Cette réaction de décoloration est basée sur la formation in situ de H_2O_2 par le cuivre lui-même sans aucun apport externe. La formation du peroxyde d'hydrogène a été mise en évidence par l'utilisation de la méthode au permanganate [9]. Les quantités de H_2O_2 formées après 2, 10 et 25 min ont été 32, 75, 95 μ M respectivement.

De même, la mise en évidence des radicaux hydroxyles a été réalisée en ajoutant 1 mL du 2-propanol à la solution du méthyl orange avant l'ajout du cuivre.

Le 2-propanol est un alcool connu pour être un inhibiteur (scavenger) qui réagit très rapidement avec les radicaux hydroxyles (k_{-OH, 2- propanol} = 3×10^9 M⁻¹ s⁻¹) [**10**]. Si l'ajout d'une quantité de cet alcool à une réaction chimique provoque son arrêt ou son ralentissement cela indique la présence des radicaux hydroxyles. Si aucun effet ne se produit, alors la réaction est due à un procédé non radicalaire. Pour cette expérience, l'ajout du 2-propanol a provoqué l'arrêt de la réaction puisqu'aucune diminution de l'absorbance n'a été observée. Ceci laisse déduire que la décoloration du MO est bien due à la formation de H₂O₂/'OH dans la solution.

Le composé utilisé dans ce travail est formé par le cuivre et son oxyde (Cu+Cu₂O). Le mode de fonctionnement de ce composé dans la dégradation des molécules organiques est basé sur la production in-situ des radicaux hydroxyles très réactifs.

Paramètre étudié	$Ln (A_0/A) = k.t \pm b$	R ²
Masse de cuivre (mg)		
m = 10	0.030x-0.131	0.981
m = 20	0.039x-0.142	0.980
m = 30	0.041x-0.328	0.975
m = 40	0.083x-0.214	0.983
Température (°C)		
30	0.014x-0.057	0.988
40	0.026x-0.057	0.991
50	0.040x-0.106	0.981
60	0.041x-0.328	0.975
pH		
3	0.041x-0.328	0.975
4	0.034x+0.023	0.987
5	0.013x+0.013	0.978
Volume de la solution (mL)		
100	0.041x-0.328	0.975
150	0.026x-0.278	0.980
300	0.016x-0.133	0.983
Ajout de H2O2(mM) (Système Cu/H2O2)		
1	0.199x+0.097	0.996
6	0.428x+0.147	0.985
10	0.287x+0.009	0.995
100	0.238x+0.004	0.996
Application des Ultrasons à 40 kHz (Système Cu/US)		
0-6min	0.287x+0.083	0.980
6-40min	0.075x-1.102	0.981
Ajout de H ₂ O ₂ (mM) + Ultrasons (Système Cu/H ₂ O ₂ /US)		
	0.285x+0.106	0.983
6	0.670x+0.058	0.,993
10	0.448x+0.072	0.994
100	0.389x+0.102	0.992

 Tableau 1 : Valeurs des constantes de vitesses en fonction des paramètres étudiés

Dans des travaux antérieurs, ce composé a été préparé par réduction du sulfate de cuivre avec l'ascorbate de sodium mais sous d'autres conditions opératoires et a été testé dans la dégradation d'un colorant cationique (bleu de méthylène) [**11,12**]. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec le cuivre pur (composé uniquement de Cu⁰). Les résultats ont montré qu'un composé formé du métal et de son oxyde était plus actif que le métal seul malgré le fait que c'est la forme métallique qui génère les radicaux hydroxyles et non l'oxyde. Le mécanisme qui expliquerait l'accélération de la réaction de dégradation due à la présence de l'oxydereste à déterminer.

En testant ce solide avec un colorant anionique comme c'est la cas dans ce travail, il peut être observé que les résultats sont tout aussi satisfaisant et qu'en fait quel que soit la nature de la molécule ciblée, la dégradation

\bigcirc UBMA - 2022

aura toujours lieu car elle est due à la réactivité élevée des radicaux hydroxyles qui ont un caractère oxydant élevé $(E_0=2, 6 \text{ eV})$ et sont surtout non sélectifs.

4.2 Ajout du peroxyde d'hydrogène au cuivre (Système Cu/H2O2)

Le cuivre synthétisé a montré une bonne efficacité dans la décoloration du méthyl orange. Cependant et afin d'accélérer encore plus la réaction, du peroxyde d'hydrogène a été ajouté à différentes concentrations allant de 1 à 100 mM en utilisant 30 mg de cuivre à 60°C et 100 tr/min. Les résultats montrent une accélération de la réaction de décoloration du MO. L'augmentation de la concentration de H_2O_2 jusqu'à 6 mM a accéléré la réaction mais au-delà de cette valeur avec 10 et 100 mM la cinétique diminue (Figure 4).

Il est à noter que l'ajout de 1 mM seulement a remarquablement accéléré la réaction puisque la constante de vitesse est passée de 0,041 min⁻¹ avec 30 mg de cuivre seul à 0,199 min⁻¹ lorsque le peroxyde d'hydrogène a été ajouté à 1 mM soit une augmentation de 4,8 fois (tableau 1). L'accélération de la réaction en présence de 6 mM de $H_2O_2(0,428 \text{ min}^{-1})$ a été de 10,28 fois celle en présence du cuivre seul.



Figure 4. Effet de l'ajout du peroxyde d'hydrogène à différentes concentrations sur la décoloration du Méthyl orange en présence du cuivre. Conditions opératoires : V_{MO} 100 mL, C_{MO} 10⁻⁵ M, m_{Cu} 30 mg, 60 °C, 100 tr/min, pH 3.

La diminution de la cinétique au delà de la concentration de 6 mM est probablement due à la consommation des radicaux 'OH par l'excès de H_2O_2 qui donne lieu à la formation du radical hydroperoxyle HO'₂ considéré comme moins actif que le radical hydroxyle 'OH [13, 14]:

$^{\bullet}OH + H_2O_2 \rightarrow HO^{\bullet}_2 + H_2O$	(9)
$\mathrm{HO}^{\bullet}_{2} + {}^{\bullet}\mathrm{OH} \rightarrow \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + \mathrm{O}_{2}$	(10)

4.3 Application des ultrasons (Système Cu/US)

Les ultrasons ont été appliqués pour la dégradation d'une multitude de molécules organiques [15-17]. Dans la littérature, les phénomènes se produisant au cours du processus ultrasonore ont été largement décrits. La formation de microbulles de cavitation peut croître en continu jusqu'à atteindre une taille critique, provoquant un effondrement rapide des bulles de cavitation générant des températures et des pressions extrêmement élevées pendant un temps très court [18]. Dans ces conditions, l'eau peut être transformée en différents radicaux et espèces très réactifs tels que 'OH, H', HO'₂ et H₂O₂ [19, 20] :

$H_2O + Ultrasons \rightarrow H^{\bullet} + {}^{\bullet}OH$		(11)
$O_2 + Ultrasons + H_2O \rightarrow 2 OH$		(12)
$2 \operatorname{H}^{\bullet} + \operatorname{O}_{2} \longrightarrow \operatorname{H}_{2}\operatorname{O}_{2}$	(13)	

Dans cette étude, un appareil Branson B200 générant 40 kHz de fréquence ultrasonore a été utilisé. Les ultrasons ont été appliqués au système contenant 30 mg de cuivre (Cu/US).

Les résultats montrent que le temps pour la décoloration totale du MO est passé de 90 min avec le cuivre seul à 40 min lorsque les ultrasons ont été ajoutés (Figure 5). Une augmentation de la constante de vitesse a été enregistrée lorsque les ultrasons ont été appliqués avec le cuivre.



Figure 5. Effet des ultrasons sur la décoloration du MO en présence du cuivre. Conditions opératoires : V_{MO} 100 mL, C_{MO} 10⁻⁵ M, m_{Cu} 30 mg, 60 °C, pH 3, US 40 kHz.

Les résultats montrent deux étapes distinctes; la première étape (0-6 min) où une décoloration rapide a été enregistrée $(k=0,287 \text{ min}^{-1})$ suivie d'une deuxième étape plus lente (6-40 min) où un ralentissement de la réaction a été observé $(k=0,075 \text{ min}^{-1})$. La rapidité de la réaction de décoloration observée dans la première étape est probablement due à une amélioration du transfert de matière provoquée par les ondes ultrasonores qui intensifient la dispersion des réactifs dans la solution. Le ralentissement observé dans la deuxième étape indique que les radicaux produits par les ultrasons n'étaient pas suffisants pour dégrader la totalité des molécules organiques.

Il est à noter que les ultrasons appliqués en milieu homogène MO/US (sans le cuivre) ont donné un très faible résultat (8 % après 120 min). Il est rapporté dans la littérature que les ultrasons lorsqu'ils sont utilisés seuls provoquent une faible minéralisation des matières organiques, c'est pourquoi ils sont généralement appliqués avec d'autres procédés d'oxydation [21].

La comparaison entre le système Cu/H_2O_2 et Cu/US montre que l'ajout du peroxyde d'hydrogène a été plus pertinent puisque la plus faible concentration utilisée de 1 mM a permis une décoloration totale du méthyl orange après 20 min alors que l'application des ultrasons a donné le même résultat après 40 min.

4.4 Combinaison des trois méthodes (Système Cu/H2O2/US)

Afin d'accélérer encore plus la cinétique de la dégradation du MO, du peroxyde d'hydrogène a été ajouté au système contenant le cuivre et les ultrasons (Cu/H₂O₂/US). Les expériences ont été menées en variant la concentration du peroxyde d'hydrogène de 1 mM à 100 mM en utilisant 30 mg de cuivre et les ultrasons à 40 kHz et 60°C (Figure 6). Les résultats ont montré une diminution remarquable du temps pour la décoloration totale qui a été atteinte après 6 minutes seulement contre 40 min enregistrés avec le système Cu/US et 12 min avec le système Cu/H₂O₂ avec H₂O₂ à 6 mM. La constante de vitesse calculée avec 30 mg de cuivre a été de 0,041 min⁻¹, elle est passée à 0,428 min⁻¹ avec le système Cu/H₂O₂ à 6 mM et a augmenté jusqu'à 0,670 min⁻¹ avec le système Cu/H₂O₂/US.

Cette accélération dans la dégradation du MO vient du fait que le peroxyde d'hydrogène en présence des ultrasons peut être dissocié en radicaux hydroxyles [22]:

 $H_2O_2 + Ultrasons \rightarrow 2 OH$





Figure 6. Effet de la concentration de H_2O_2 sur la décoloration du méthyl orange en présence du cuivre et des ultrasons. Conditions opératoires : V_{MO} 100 mL, C_{MO} 10⁻⁵ M, m_{Cu} 30 mg, 60 °C, pH 3, US 40 kHz. ©**UBMA – 2022** Dans ce système (Cu/H₂O₂/US), le cuivre produit in situ les radicaux hydroxyles, et l'eau et le H_2O_2 produisent aussi ces radicaux par sonolyse. Il y'a donc trois sources de production des 'OH ce qui induit une cinétique rapide de la dégradation du colorant.

Cette méthode simple et facile à mettre en place comme montré sur la figure 7 peut être appliquée à la dégradation d'un bon nombre de polluants organiques quel que soit leur nature, ce qui en fait une méthode facile et efficace.



Figure 7. Schéma du mode opératoire de la synthèse du cuivre et son application dans la dégradation du méthyl orange.

5. CONCLUSION

Un composé à base de Cu et Cu₂O a été synthétisé par une méthode écologique utilisant l'ascorbate de sodium (vitamine C) sous des conditions ambiantes. Le produit obtenu est capable de produire in-situ les radicaux hydroxyles via la réduction de l'oxygène dissout dans l'eau. Le cuivre joue ainsi un double rôle de catalyseur et d'oxydant. Le produit a été utilisé dans la décoloration du méthyl orange. Il a été trouvé que 30 mg du cuivre à 60 °C peut décolorer 100 % du MO après 90 min. L'application des ultrasons avec le cuivre a réduit le temps jusqu'à 40 min. L'ajout du peroxyde d'hydrogène à 6 mM a permis une décoloration totale au bout 12 min alors que la combinaison des trois méthodes (Cu/H₂O₂/US) a réduit le temps pour la décoloration totale à 6 min. Cette méthode de synthèse facile et utilisant un produit bio entre dans le cadre de la chimie verte qui ne cesse de se développer afin de répondre à la demande croissante du développement durable.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été financé par le Ministère de l'Enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique d'Algérie (PRFU Projet N°A16N01UN230120180003) à travers le Direction Générale de la Recherche Scientifique et Développement Technologique (DGRSDT).

REFERENCES

[1] Boukerche I., Djerad S., Larba R., Benmansour L., Tifouti L., 2018. Dissolution behavior of metallic zinc in organic acid, Environmental Research and Technology, Vol. 1, 11–18.

[2] Domingues E., Fernandes E., Gomes J., Martins R.C., 2021. Advanced oxidation processes perspective regarding swine wastewater treatment, Science of The Total Environment, Vol. 776, 145958.

[3] Coha M., Farinelli G., Tiraferri A., Minella M., Vione D., 2021. Advanced oxidation processes in the removal of organic substances from produced water: Potential, configurations, and research needs, Chemical Engineering journal, Vol. 414, 128668.

[4] Wang J., TangJ., 2021. Fe-based Fenton-like catalysts for water treatment: Catalytic mechanisms and applications, Journal of Molecular Liquids, Vol. 332, 115755.
 ©UBMA – 2022

53

[5] Wen G., Wang S.J., Ma J., Huang T.L., Liu Z.Q., Zhao L., Xu J.L., 2014. Oxidative degradation of organic pollutants in aqueous solution using zero valent copper under aerobic atmosphere condition, Journal of Hazardous Materials Vol. 275, 193–199.

[6] Abbas S., Wei C.D., Hayat K., Zhang X., 2012. Ascorbic Acid: Microencapsulation Techniques and Trends, Food Reviews International Vol. 28 (4), 343-374.

[7] Mostafavi M., Cinétique et dynamique des réactions chimiques, 1^{ère} Ed, EDP Sciences, 2015.

[8] Lakhel N., Djerad S., 2019. Effect of stirring device on CuO dissolution by glycine, Environmental Research and Technology. Vol. 2, 103–111.

[9] Harris D.C., 2010. Quantitative Chemical Analysis, 5th ed., W.H. Freeman and Company, New York, 45-47. [10] Sun S.P., Lemley A.T., 2011. P-Nitrophenol degradation by a heterogeneous Fenton-like reaction on nano-magnetite: process optimization, kinetics, and degradation pathways, *Journal of Molecular CatalysysA Chemical* Vol. 349, 71–79.

[11] Hamidani M., Djerad S., Tifouti L., Boulkra M., 2020. Highly active copper in dye discoloration via a heterogeneous Fenton like process, *Journal of the Iranian Chemical Society* Vol. 17, 1201–1209.

[12] Hamidani M., Djerad S., Tifouti L., 2021. Reactivity of Cu₂O-Cu in the Discoloration of Methylene Blue via a Heterogeneous Fenton-Like Process, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering* Vol. 40 (5), 1502-1511.

[13] Huang D., Hu C., Zeng G., Cheng M., Xu P., Gong X., Wang R., Xue W., 2017. Combination of Fenton processes and biotreatment for wastewater treatment and soil remediation, *Science of the Total Environment* Vol. 574, 1599–1610.

[14] Isariebel Q.P., Carine J.L., Ulises-Javier J.H., Anne-Marie W., Henri D., 2009. Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions, *Ultrasonic Sonochemistry* Vol. 16, 610–616.

[15] Hamidani M., Djerad S., Tifouti L., 2020. Synthesis of copper with sodium ascorbate and its application in malachite green discoloration, *Journal of Environmental Chemical Engineering* Vol. 8, 104457.

[16] Wang H., Chen J., Ren P., Zhang Y., Onyango S.O., 2021. Ultrasound irradiation alters the spatial structure and improves the antioxidant activity of the yellow tea polysaccharide, *UltrasonicsSonochemistry* Vol. 70, 105355.

[17] Gajengi A.L., Chaurasia S., Monflier E., Ponchel A., Ternel J., Bhanag B.M., 2021. Ultrasound-assisted synthesis of NiO nanoparticles and their catalytic application for the synthesis of trisubstitutedimidazoles under solvent free conditions, *Catalysis Communications* Vol. 161, 106366.

[18] Wang J., Wang Z., Vieira C.L.Z., Wolfson J.M., Pingtian G., Huang S., 2019. Review on the treatment of organic pollutants in water by ultrasonic technology, *Ultrasonic Sonochemistry* Vol. 55, 273–278.

[19] Ince N.H., 2018. Ultrasound-assisted advanced oxidation processes for water decontamination, *Ultrasonic Sonochemistry* Vol. 40, 97–103.

[20] S. Anandan V.K., Ponnusamy M., 2020. Ashokkumar, A review on hybrid techniques for the degradation of organic pollutants in aqueous environment, *Ultrasonic Sonochemistry* Vol. 67 (2020), 105130.

[21] Gogate P.R., 2008. Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: a review of the current status and the way forward, *Ultrasonic Sonochemistry* Vol. 15 1–15.

[22] ElShafei G.M.S., Yehia F.Z., Dimitry O.I.H., Badawi A.M., Eshaq G., 2014. Ultrasonic assisted-Fenton-like degradation of nitrobenzene at neutral pH using nanosized oxides of Fe and Cu, *Ultrasonic Sonochemistry* Vol. 21, 1358–1365.

Alternating flow characteristics of a regenerator under isothermal conditions

Mohamed Said Kahaleras*, Guillaume Layes, François Lanzetta, Philippe Nika, Steve Djetel-Gothe * FEMTO-ST Institute, Univ. Bourgogne Franche-Comté, CNRS, EnergyDepartement – 90000 Belfort, France

Article Info

Article history:

Received 25/05/2022 Revised 12/12/2022 Accepted 12/12/2022/

Keyword:

Regenerator, alternating air flow, pressure drop, friction factor, phase shift

Corresponding Author Email: <u>kahaleras_m@yahoo.fr</u>

ABSTRACT

An experimental set up have been designed and built to investigate the alternating flow characteristics of a metallic regenerator with straight channels under isothermal conditions. The operational frequency of the system was run between (0.71-4.25 Hz). Detailed experimental data were obtained for the pressure drop. It is found that the pressure drop of alternating flow in regenerator is different than that of steady state unidirectional flow. The effect of frequency and size of the regenerator on the pressure drop is presented and discussed. The current results of the friction factor were compared to other studies from the literature employing alternating air flow in similar metallic materials.

1. INTRODUCTION

A regenerator is a heat exchanger which composed of a porous material through which a fluid flows alternately. Its role is essential in the operation of motor Stirling engines and refrigerators[1,2]. During the thermodynamic cycle engine for example, in the isochoric heating phase, the gas receives heat from the solid matrix of the regenerator and during the isochoric cooling phase, it provides heat to the solid matrix. In the dynamic mode, a regenerator must quickly accumulate heat when traversed in one direction by a hot gas (which itself cools) and gives back the heat during the passage of the cold gas (which itself heats) in the other direction.

The regenerator must possess thermophysical and geometrical properties promoting rapid heat exchange between the solid and gas such as: high heat capacity, high thermal conductivity and high surface area, low pressure drop and high porosity. Some features are contradictory (low pressure drop and high surface area, for example) where the difficulty is the size dimension of a generator for different alternating flow conditions.

A Stirling engine without regenerator should absorb up to five times more heat in the hot heat exchanger to achieve the same performance as a Stirling engine having a regenerator [3]. In the Stirling engines the regenerator are passed through by an alternating flow having different characteristics of continuous flows. The velocity of an alternating flow has a zero value in each half cycle. Between these two values, it increases, reaches a maximum and decreases[4]. This has the effect, according to the classic definition, to obtain a coefficient of friction variable through two infinite theoretical values (at zero velocity) and a limit value (maximum velocity) depending on the nature of the flow (laminar or turbulent) and the geometry of the regenerator (hydraulic diameter of the pores).

Under these conditions, the friction factor can be characterized by equations corresponding to those of a steady flow. Richardson and Tyler [5]demonstrated by experimental measurements in a tube of circular cross section, the existence of an annular effect on the velocity profiles near the wall.

Different authors have proposed equations to estimate the friction coefficient in alternating flow for regenerators of various geometries and operating conditions. They reported that the friction factor of oscillating or alternating flow is different than that of steady flow (Table1). For example, Tanaka et al.[6]proposed friction factor versus Reynolds number for different materials. They found that the friction factor of oscillating flow is higher than that of steady flow. The friction factor is defined by:

$$C_f = \frac{\Delta P D_h}{\frac{1}{2}L\rho u^2}(1)$$

Where ΔP is the pressure drop, D_h is the hydraulic diameter, ρ is the fluid density, L is the length of the regenerator matrix and u is the velocity of the fluid flow.

Gedeon and Wood [7]studied characteristics of oscillating air flow within manufactured regenerators made of metal felts and woven screens. They stated any significant differences between these two flows, except at high frequencies. Miya be et al.[8] found a correlation of the friction factor in steady unidirectional flow in a OUBMA - 2022

regenerator filled with wire screen. Zhao and Cheng [9] analyzed experimentally the pressure drop through packed column composed of three different sizes of woven screen. They found that the pressure drop could be 4 and 6 times larger than the pressure drop in steady flow computed from Miyabe's correlation.

Jin and Leong [10]made measurements permitting the study of the friction factor, the velocity of an alternating flow of the Stirling engine, inside a channel filled with aluminum foam (open-cell metal foam) under a constant heat flux for different porosity densities. The tests were conducted at low average velocity (0 m/s-3.5 m/s) under a pressure fluctuation between 0 Pa and 450 Pa and a frequency between 0.5 Hz and 9 Hz. The authors compared their experimental results with the data from experiments of Tanaka et al. [6]for a regenerator made of wire-screens. They showed that maximum pressure drop in aluminum foam that is much lower than that in a channel packed with wire- screen. The large difference of the maximum friction factor between aluminum foam and wire screen is due to difference in structure.

Authors	Regenerator geometry	Correlation	Conditions	Comments
Miyabe et al.[8]	Woven	$C_f = \frac{33.6}{Re_{D_l}} + 0.0337$	$C_{f} = \frac{\Delta P}{n} / (1/2\rho u^{2})$ $5 < Re_{D_{l}} = \frac{uD_{l}}{v} < 1000$ $D_{l}: mesh \ distance, n: number \ of \ screens$ Porosity: 0.58 < ε < 0.84 Unidirectional steady flow	
Tanaka et al.[6]	Wire netting, sponge metal and sintered metal	$C_f = \frac{175}{Re_h} + 1.6$	$C_f = \frac{\Delta P_{max} D_h}{\frac{1}{2}\rho u_{max}^2}$ Frequency: 1.7-10 Hz $10 < Re_h = \frac{uD_h}{v} < 4000$ $D_h: hydraulic diameter$ Wire netting 0.58 < ε < 0.84 Sponge metal 0.702 < ε < 0.956 Sintered metal ε = 0.372	The friction factor of alternating or oscillating flow is higher than that of steady flow.
Gedeon and Wood[7]	Wire screens Metal felts	$C_f = \frac{129}{Re_h} + 2.91Re_h^{-0.103}$ $C_f = \frac{192}{Re_h} + 4.35Re_h^{-0.067}$	$C_{f} = \frac{2D\varepsilon\Delta P}{\rho L(1-\varepsilon)u^{2}}$ Frequency: 1-120 Hz Wire screens: 0.45 < Re_{h} < 6100; $0.62 < \varepsilon < 0.71$ Metal felts: 0.11 < Re_{h} < 2500: 0.68 < $\varepsilon < 0.84$	Any significant differences between these two flows, except at high frequencies.
Hsu et al.[11]	Wire screens	$C_f = \frac{109}{Re_h} + \frac{5}{Re_h^{0.5}} + 1$	$C_f = \frac{\Delta P_{max} D_h}{\frac{1}{2}\rho u_{max}^2}$ Frequency: 0-4 Hz $1 < Re_h < 2000$ $0.8 < \varepsilon < 0.9$	No difference if the frequency is below 4Hz.
Dellaliet al.[12]	Array of pillars of lenticular shape	$C_f = 11.88Re_h^{-0.262}$	$C_f = \frac{\Delta P_{max} D_h}{\frac{1}{2} \rho u_{max}^2}$ Frequency: 2-10 Hz 900 < $Re_h < 6000$ 0.8 < $\varepsilon < 0.9$	The friction factor of alternating or oscillating flow is higher than that of steady flow.

In this paper, we report results of an experimental investigation, carried out in the Energy Department, dealing with friction factor in alternating flow. The experimental set up designed and built to produce alternating flow conditions found in many industrial applications, such as Stirling machines, compressors and internal combustion engines.

In the first part, a brief describe the exeperimental apparatus and its associated instrumentation are presented. In the second part, experimental results in pressure drop profil are presented to verify the hypothesis which consists of considering the pressure drop of oscillating flow is different than that of unidirectional or steady flow. The effects of the frequency and regenerator length on pressure drop are then presented in alternating flow. Finally, correlation of the friction factor resulting from experiments Tanaka et al. [7] is compared with our experimental results.

2. Experimental setup

2.1. Steady state unidirectional flow test bench

The test bench scheme of the regenerator in unidirectional flow is shown in Figure 1. In this working mode, the regenerator is subjected to a flow of gas (dry air) at ambient temperature $T_{amb} = 24^{\circ}C$ and under an absolute supplying pressure P_i of 2 bar generated by a system involving a compressor, a dryer and a reservoir. The volumetric flow rate Q_v is measured by a flow meter arranged upstream of the regenerator.



Figure 1. Schematic of experimental apparatus for a steady flow through a regenerator. 1: air compressor, 2: valve, 3: flow meter, 4: inlet pressure sensor, 5: outlet pressure sensor.

2.2. Alternating flow test bench

A schematic diagram of the experimental apparatus to perform experiments of alternating flow interaction with a porous media is shown in figure 2. The device is similar to an alpha Stirling engine configuration. The alternating flow (maximum frequency of 20 Hz) is generated by a mechanism which consists of a compression cylinder, a piston and a crankshaft with adjustable stroke lengths. The travel of the piston is set such that all of the fluid displaced passes completely through the regenerator.

The working gas alternately passes through a hot exchanger (HEX) and a cold exchanger (CEX). The regenerator (REG) is thus alternately subjected to a hot air stream and a cold air stream so that the temperature gradient $\Delta T = T_{\text{hot-side}} - T_{\text{cold-side}}$ along the regenerator is 0 °C $\leq \Delta T \leq 90$ °C. The pressure (*P*), velocity (*V*) and temperature (*T*) of the gas are measured at the both ends of the regenerator (Figure 2).



Figure 2. Experimental scheme of the alternating flow test bench. HEX: heat exchanger, CEX: cold exchanger, REG: regenerator.

Three regenerators are constituted of a porous matrix of a stainless steel 316L of a total length L= 60 mm, 70 mm and 80 mm and of an outer diameter D_{reg} = 9.5mm. Regenerator geometries were made from straight channels, porosity ε = 35%, hydraulic diameter D_h = 0.237 mm and of square sections (Figure. 3).



Figure 3. Photograph of a regenerator.

Local instantaneous pressures are measured using Kulite sensors model XTL-140M-5BARA. They were calibrated using a Druck PV621 Pressure Station. The fluids temperatures are measured using two homemade 12.7 μ m diameter K type (Chromel-Alumel) micro-thermocouples. They were characterized under static and dynamic states[13]. The instantaneous velocity is achieved with a hot-wire sensor (TSI, Model 1201). They were calibrated by TSI IFA-300 system. Detailed information about the experimental apparatus can be found on our pervious study[14].

3. RESULTS AND ANALYSIS

In this section we present experimental results for the pressure drop ΔP across metallic regenerator subjected to analternating flow and uniderctional flow. Experiments were carried out under isothermal conditions $\Delta T = 0$ °C.

3.1. Isothermal unidirection al flow: $\Delta T = 0$ °C

The pressure drop by regenerator unit length at isothermal conditions for a regenerator of porosity $\varepsilon = 35\%$ is plotted in Figure 4. The analysis of the curve of pressure gradientshows a classical behavior of the form $\Delta P = KQ_v^2$. This curve allows us to compare the values of pressure gradient for alternate flows in the same temperature conditions.



Figure 4. Variation of the pressure drop by regenerator unit length $\Delta P/L$ of the regenerator as a function of the volumetric flow rate Q_v for steady flow (Pi = 2 bar) and isothermal flow.

3.2. Isothermal alternating flow: $\Delta T = 0$ °C

Different measurement points are marked in Figure2. However, in this paper we only present the results of the pressure drop and friction factor of a regenerator of porosity $\varepsilon = 35\%$ and length L = 60 mm, without study the impact of roughness on the nature of the flow. The operational frequency of the system was run between (0.71-4.25 Hz). The piston stroke was set at C = 64.4 mm.

The pressure drop by regenerator unit length at isothermal flow conditions for a regenerator is plotted versus the piston crank angle θ in Figure 5. We observe a maximum value for θ =168° corresponding to half the period of the cycle for which the gas volume has been scanned by the piston. The magnitude of maximum pressure gradient for θ = 168° is $\Delta P/L$ = 588.71 Pa/mm (Figure 5).

The curves analysis of the linear pressure gradient of Figures4 and 5 shows that we are dealing with completely different phenomena. In alternating flow, velocities, pressures and temperatures vary during the time[14], which is not the case in steady flow.





©UBMA - 2022

Figure 6 shows the variation of pressure drop ($\Delta P = P_{\text{HEX}} - P_{\text{CEX}}$) versus crank angle for a regenerator of length L = 60 mm, porosity $\varepsilon = 35\%$ and frequencies 0.71, 1.23 and 4.25 Hz. The amplitude of the pressure drop increases with the increase in frequency. We have a maximum pressure drop $\Delta P_{\text{max}} = 0.036$ MPa for a frequency Fr = 4.25 Hz. It may be noted that the attitude of the pressure gradient for the different frequency is nearly sinusoidal. This phenomenon is explained by the sinusoidal movement of the pneumatic cylinder.



Figure 6. Pressure drop for a regenerator $\varepsilon = 35\%$, L = 60 mm, Fr = 0.71, 1.23 and 4.25 Hz. Isothermal flow.

We also observe a phase angle shift ϕ of the pressure drop as the frequency increases compared to the cranck angle sinusoidal variation of the piston (figure 7). For a frequency of 4.25 Hz, the phase shift can reach 78.51°. This phenomenon was also observed by Dellali et al. [12] in studies on the pressure drop and friction factor in a regenerator made from an array of pillars in reciprocating flow conditions. This phase shift may be due to the gas inertia.



Figure 7. Maximum pressure drop phase angle shift versus frequency.

The maximum pressure drop ΔP_{max} over the cycles are plotted in figure 8a versus Reynolds number Re_h . We observe an increase in the maximum pressure drop with velocity and so with Reynolds number Re_h . The effect of the size of the regenerator on the maximum pressure drop is shown in figure8bfor a frequency Fr = 4.25 Hz. The maximum pressure drop ΔP_{max} increases with the length of the regenerator like in continuous flow. This pressure drop is created at the passage of the fluid through the porous matrix of the regenerator; it is mainly due to friction generated by the gas along the regenerator.



Figure 8. Maximum pressure drop over the cycles versus Reynolds number (a) and regenerator length (b).

3.2. Calculation of the friction factor

Calculating the friction coefficient is based on the following definition[6]:

$$C_f = \frac{\Delta P_{max}}{\frac{1}{2}L\rho u_{max}^2}$$

Where ΔP_{max} is the maximum pressure drop calculated in one cycle.

The maximum velocity u_{max} is calculated in function of the hot sidevelocity as well as the porosity ε of the regenerator:

$$u_{max} = \frac{u_{hot \ side}}{\varepsilon}$$

Figure 8 shows the comparison between the values of friction factors obtained from correlation of Tanaka et al. [6]who tested alternating air flow in similar metallic materials having nearly the same porosity with the results of the current study in the range of the Reynolds number validity for the correlation.



Figure 9.Comparison of friction factor for Tanaka et al.[6] and experimental data for 315.54 $< Re_h < 445.76$, L=60mm and ε =0.35.

We observe that the experimental values of the friction factor are less than to those of Tanaka [7], on average in the range $315.54 < Re_h < 445.76$. This vast difference is probably due to the different geometries or structures of the regenerator lead to different flow fields and probably to a different transition to turbulence.

4. CONCLUSION

In this paper, we present experimental tests involving the alternating flow of air in a regenerator under isothermal conditions. We are varied the frequency of alternating of the flow and the length *L* of the regenerator. Alternating flow thus present the dynamic characteristics on the pressure drop different from those in steady flow. We show that the pressure drop depends on the frequency and the length of the regenerator. We observe a phase angle shift of the pressure drop as the frequency increases compared to the crank angle sinusoidal variation of the piston. This phase shift may be due to the gas inertia for the case of the alternating flow. We also observe that our experimental values of the friction factor are less than to those of Tanaka et al. [6], on average in the range 315.54 $\langle Re_h \langle 445.76 \rangle$. These experimental results will be completed in the future by measurements on other porous materials (canvas, open metal foams, channels) and under experimental conditions. CFD numerical modeling of compressible fluid flows will be used to compare these experimental results.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been supported by the EIPHI Graduate School (contract ANR-17-EURE-0002), and the Region Bourgogne-Franche-Comté, France

REFERENCES

- [1] A.J. Organ, The regenerator and the Stirling engine, (1997).
- [2] G. Walker, Stirling engines, (1980). https://www.osti.gov/biblio/6710046.
- [3] G.T. Reader, Hooper, Stirling engines, (1983). https://www.osti.gov/biblio/6402372.
- [4] P. Bouvier, P. Stouffs, J.P. Bardon, Experimental study of heat transfer in oscillating flow, *Int. J. Heat Mass Transf.* 48 (2005) 2473–2482. https://doi.org/10.1016/jijheatmasstransfer.2005.01.037.

- [5] E.G. Richardson, E. Tyler, The transverse velocity gradient near the mouths of pipes in which an alternating or continuous flow of air is established, Proc. Phys. Soc. 42 (1929) 1. https://doi.org/10.1088/0959-5309/42/1/302.
- [6] M. Tanaka, I. Yamashita, F. Chisaka, Flow and Heat Transfer Characteristics of the Stirling Engine Regenerator in an Oscillating Flow, JSME Int. J. Ser 2 Fluids Eng. Heat Transf. Power Combust. Thermophys. Prop. 33 (1990) 283–289. https://doi.org/10.1299/jsmeb1988.33.2_283.
- [7] D. Gedeon, J.G. Wood, Oscillating-Flow Regenerator Test Rig: Hardware and Theory With Derived Correlations for Screens and Felts, 1996. https://ntrs.nasa.gov/citations/19960015878 (accessed December 7, 2021).
- [8] H. Miyabe, K. Hamaguchi, K. Takahashi, An approach to the design of Stirling engine regenerator matrix using packs of wire gauzes, Proc Intersoc Energy Convers Eng Conf U. S. 4 (1982). https://www.osti.gov/biblio/5411939-approach-design-stirling-engine-regenerator-matrix-using-packs-wiregauzes (accessed December 7, 2021).
- [9] T.S. Zhao, P. Cheng, Oscillatory pressure drops through a woven-screen packed column subjected to a cyclic flow, Cryogenics. 36 (1996) 333–341. https://doi.org/10.1016/0011-2275 (96)81103-9.
- [10] L.W. Jin, K. Leong, Pressure drop and friction factor of steady and oscillating flows in open-cell porous media, Transp. Porous Media. 72 (2008) 37–52.
- [11] C.-T. Hsu, H. Fu, P. Cheng, On Pressure-Velocity Correlation of Steady and Oscillating Flows in Regenerators Made of Wire Screens, J. Fluids Eng. 121 (1999) 52–56. https://doi.org/10.1115/1.2822010.
- [12] E. Dellali, S. Bégot, F. Lanzetta, E. Gavignet, J.Y. Rauch, Pressure drop analysis of oscillating flows through a miniature porous regenerator under isothermal and non isothermal conditions, Exp. Therm. Fluid Sci. 103 (2019) 394–405. https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2019.01.027.
- [13] F. Lanzetta, E. Gavignet, Temperature Measurements: Thermoelectricity and Micro thermo couples, in: Therm. Meas. Inverse Tech., CRC Press, 2011.
- [14] M.S. Kahaleras, G. Layes, F. Lanzetta, S. Djetel-Gothe, Experimental Thermofluidic Characterization of Different Metallic Regenerators Crossed by Alternating Air Flow, Appl. Sci. 12 (2022). https://doi.org/10.3390/app12094264.