

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهينة الساحل

Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



**MEMOIR DE FIN D'ETUDES EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME D'ETUDES
UNIVERSITAIRE APPLIQUEES (D.E.U.A) EN SCIENCES DE LA MER**

Sujet :

**EXTRACTION DES HYDROCARBURES
ALIPHATIQUES DANS L'EAU DE MER**

Préparé par :

-METERREK AHCENE

Examiné par :

M^{me} BENTCHIKOU . L.....Promotrice

Mr. DRICHE . M.....Examineur

Session : Septembre/ 2010

Remerciements

D'abord je tiens à exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à toutes les personnes ayant contribué, chacune à sa manière, pour le bon déroulement de ma formation ainsi qu'à la réalisation de ce modeste travail.

Je tiens à remercier Mme BENTCHIKOU. L pour avoir accepté de diriger et de suivre constamment le progrès de ce travail, par ses suggestions et ses critiques constructives, dont la patience et la sympathie m'ont fait aimer notre domaine.

Je tiens à exprimer mes vives gratitude à tout nos enseignants depuis la première jusqu'à la troisième année universitaire.

Je tiens à remercier ainsi Mr. DRICHE. M pour avoir pris le temps d'examiner ce travail.

Tous mes sincères remerciements s'adressent aussi au personnel de l'ENSSMAL.

Finalement, je tiens vivement à remercier toutes les personnes de près ou de loin à la réalisation de ce présent mémoire.

sommaire

Introduction.....	1
-------------------	---

Partie 1 : Généralités

1.1-Composition chimique des hydrocarbures.....	2
1.1.1- Les hydrocarbures aliphatiques.....	2
1.1.1.1- Les alcanes (paraffinées).....	2
1.1.1.2- Les cyclanes (naphènes).....	3
1.1.2- Les hydrocarbures aromatiques.....	3
1.1.3- Les asphaltènes.....	3
1.1.4- Les résines.....	4
<u>1.2- Nature et origines des hydrocarbures pétroliers.....</u>	<u>4</u>
1.2.1- Apports naturels.....	4
1.2.1.1- Les hydrocarbures fossiles.....	4
1.2.1.2- Le pétrole brut	5
1.2.1.3- Les hydrocarbures d'origine biologique récente.....	5
1.2.2- Apports anthropogéniques.....	5
1.3- Distribution des hydrocarbures en méditerranée	6
<u>1.4- Propriétés physiques des hydrocarbures.....</u>	<u>7</u>
1.4.1- Densité.....	7
1.4.2- Viscosité	7
1.4.3- Point d'écoulement	7
1.4.4- Point d'éclaire.....	8
1.4.5- Point d'ébullition.....	8

1.4.6- Tension superficielle.....	8
<u>1.5- Comportement des hydrocarbures pétroliers.....</u>	<u>8</u>
1.5.1- Evaporation.....	9
1.5.2- Etalement.....	10
1.5.3- Déplacement.....	10
1.5.4- Oxydation.....	11
1.5.5-Emulsification.....	12
1.5.6- Biodégradation.....	12
1.5.7- Dissolution et solubilisation.....	13
1.5.8- Sédimentation.....	13
1.6-Impact des hydrocarbures sur certains peuplements.....	14
1.7- Méthode d'analyse des hydrocarbures paraffiniques.....	15
 Partie 02 : Matériels et méthodes	
2.1-Présentation de la zone d'étude.....	16
2.1.1-La situation géographique.....	16
2.1.2-Le climat.....	17
2.1.2.1-Les températures et les précipitations.....	17
2.1.2.2-Etude hydrologique.....	19
Les vents.....	19
La houle.....	19
2.1.2.3-Etude sédimentologique de le la baie.....	20
2.1.3-Le port d'El Djamila.....	21
2.1.4-Choix des stations.....	23
2.2-Méthode opératoire.....	25

2.2.1- Echantillonnage	25
2.2.2-Extraction des alcanes paraffiniques.....	25
2.2. 3- Conditions opératoires pour l’analyse en chromatographie gazeuse.....	26

Partie 3 : Résultats et discussion

Conclusion

Introduction

La mer est un monde d'interactions et de communication qui a perdu par endroit l'équilibre de ses différentes niches écologiques, et cela depuis l'avènement de l'ère industrielle génératrice, de bien être social et de nuisance environnementales qui atteignent différents compartiments de l'écosystème globale dont le milieu océanique considéré comme récepteur infini de déchet et d'énergie tels que les hydrocarbures pétroliers.

L'industrie du pétrole est parmi les industries de fonctionnement et de transformation de matières naturelle qui connaissent une évolution très rapide.

De nos jours le problème de ressources énergétique se pose de façon très sérieuse. Malgré les grands efforts employés pour remplacer le pétrole, il demeure toujours la source d'énergie la plus sûre pour le prochain avenir.

Le pétrole est un mélange qui peut contenir des centaines d'hydrocarbures différents, tous dans des concentrations variables, et dont plusieurs sont non identifiés. Par exemple la composition de l'essence fraîche varie selon l'origine du pétrole brut du départ, le procédé de fabrication et peut contenir plusieurs centaines de produits différents allant du propane aux composés aromatiques à dix carbones de même que certains additifs.

Bien que les produits pétroliers contiennent des traces de composés polaires, tels que les mercaptans, les alcools, les phénols, les indoles, les pyrroles, ils sont néanmoins constitués majoritairement d'hydrocarbures non polaires.

Les hydrocarbures pétroliers sont des composés chimiques formés uniquement de carbone et d'hydrogène, associés en molécules d'une grande diversité dont l'importance économique et politique n'a cessé de croître avec le développement relativement récent de ces produits, qui sont généralement utilisés comme carburant, lubrifiant ou diluant.

Pour se retrouver dans les multitudes de dénomination du pétrole, fuel, hydrocarbures, mazout et autres ; rappelons deux points :

-il n'existe pas un pétrole brut mais différents types de pétrole qui dépendent de la situation du gisement et des conditions de formation géologique.

-les opérations de raffinage de pétrole permettent de séparer les différentes catégories de constituants de pétrole et d'obtenir des huiles et des carburants divers, et le but de notre travail est d'extraire ces derniers au niveau de l'eau de mer.

Partie N°01

Généralités

1.1-Composition chimique des hydrocarbures :

Ils existent diverses catégories d'hydrocarbures présentant des caractères, spécificités et particularités différentes et c'est ce qui fait la diversité constitutionnelle.

1.1.1-Les hydrocarbures aliphatiques :

Les hydrocarbures aliphatiques sont constitués de chaînes carbonées linéaires qui peuvent être saturées ou possèdent une ou plusieurs doubles, triples liaisons, cette catégorie renferme les hydrocarbures paraffiniques et naphthéniques.

1.1.1.1-Les hydrocarbures paraffiniques (alcane) :

Les alcanes sont des hydrocarbures aliphatiques, légers et saturés, possédant soit une chaîne droite (n-alcane) ou ramifiés (iso-alcane), dont la formule brute est C_nH_{2n+2} , et on les appelle aussi les paraffinés.

Ces alcanes représentent environ 30% du poids des pétroles bruts, facilement biodégradables, ils se caractérisent par une faible toxicité, à l'exception des plus légers (**Hadj Ammar.S, 1993**).

Le Tableau (01) énumère quelques hydrocarbures paraffiniques légers avec leur nom chimiques.

Nombre d'atomes de carbones	Formule brute	Nom	Formule semi-développée
1	CH ₄	Méthane	CH ₄
2	C ₂ H ₆	Ethane	CH ₃ -CH ₃
3	C ₃ H ₈	Propane	CH ₃ -CH ₂ -CH ₃
4	C ₄ H ₁₀	Butane	CH ₃ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₃
5	C ₅ H ₁₂	Pentane	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -CH ₃
6	C ₆ H ₁₄	hexane	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -CH ₃

1.1.1.2-Les hydrocarbures naphténiques :

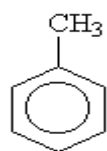
Ce sont des hydrocarbures saturés et cycliques qu'on peut représenter par la formule brute C_nH_{2n} . Il s'agit de composés qui contenant de 1 à 6 cycles, qui en plus peuvent être ramifiés.

Les hydrocarbures naphténiques représentent en moyenne 40(a) 50% des composés de pétrole brut et ils sont peu toxiques (**Fattal.P, 2008**).

1.1.2-Les hydrocarbures aromatiques :

Sont des composés pétroliers spécifiques composés d'atomes de carbones et d'hydrogène, renfermant un ou plusieurs cycles benzéniques. Le plus simple est le benzène, de formule C_6H_6 , doté d'effets toxiques imprévisibles.

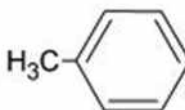
Les composés utilisés comme solvants comportent généralement un seul cycle benzénique avec une ou plusieurs chaînes latérales, comme le toluène ; les xylènes, le méhylbenzène et le Mesitylene.



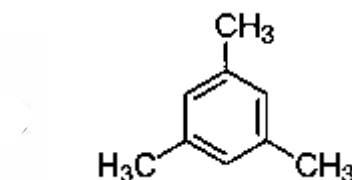
Mehylbenzène



Xylène



Toluène



Mesitylene

A l'état pur, ils servent également de matières premières pour de nombreuses synthèses pétrochimiques, et ils constituent 15 à 30% des pétroles bruts (**Fattal.P, 2008**).

1.1.3-Les asphaltènes :

Ce sont des composés stables de poids moléculaire très élevé ($PM > 100000$), définit comme étant des goudrons, leur structures restent toujours inconnues. Ils sont associés au soufre, à l'azote, à l'oxygène, ou nickel et au vanadium (**Hadj Ammar.S, 1993**).

Certains pétroles ont dès l'origine une concentration élevée en asphaltènes qui peut atteindre 50% de leur poids.

1.1.4-Les résines :

Les résines forment un groupe hétéroclite de molécules liées à l'oxygène, ou soufre ou à l'azote.

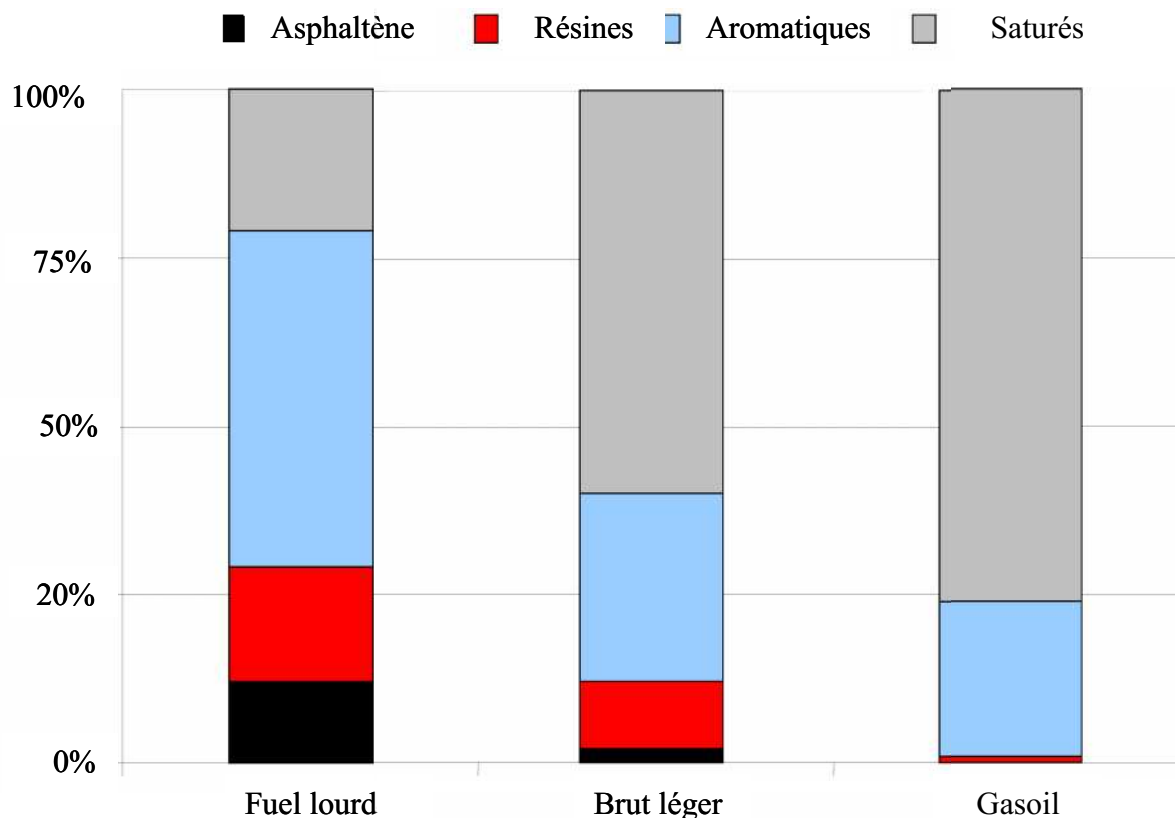


Figure 01 : Composition chimique de quelques carburants.

1.2- Nature et origine des hydrocarbures pétroliers :

1.2.1- Apports naturels :

1.2.1.1- Les hydrocarbures fossiles :

Les hydrocarbures fossiles proviennent des suintements sous-marins qui sont des phénomènes existant généralement dans les zones à large plateau continental, ou à importante activité sismique. Ces suintements représentent jusqu'à 600.000 tonnes (UNEP, 1984).

1.2.1.2-Le pétrole brut :

Les pétroles bruts comprennent généralement plus de 90% d'hydrocarbures, et le reste est constitué de composés contenant de l'oxygène, de l'azote ou du soufre.

1.2.1.3-Les hydrocarbures d'origine biologique récente :

Ce sont des hydrocarbures présents dans les organismes vivants terrestres et marins, ils sont synthétisés par les organismes vivants eux-mêmes ou ingérés par le phytoplancton marin, et c'est les alcanes de 15 et 17 atomes de carbones qui prédominent, alors que la fraction des hydrocarbures synthétisés est y presque négligeable d'après (**Michel.P, 1983**).

1.2.2-Appports anthropogéniques :

L'académie des nations unies des sciences a publié lors d'une étude qu'approximativement 6 millions de tonnes d'hydrocarbures se déversent dans les différentes mers du monde chaque année, dont les apports diversifiés et se résument comme suit :

➤ Retombées atmosphériques :

Par voie atmosphérique : à partir des fumées industrielles, gaz d'échappement des moteurs, rabattus par les eaux de pluie (**UNEP, 1984**).

➤ Les rejets reliés à l'activité humaine :

Les rejets reliés à l'activité humaine sont diverses tels que les apports des rivières et installations industrielles côtières (raffinerie, pétroliers, activités portuaires, transport routier, opération de transfert et de stockage), comme le montre le tableau 02 (**Khaouni.L, 2001**).

Tableau 02 : Tableau de quelques rejets reliés à l'activité humaine (**Lefebure.L, 1978**).

Source d'hydrocarbure	Estimation (million de tonnes /an)
Eau usées urbaines	0,7
Eau autres que celle du raffinage	0,5
Raffinerie	0,15

➤ Transport des terminaux :

Le 1/3 du total d'hydrocarbures qui se trouvent en mer survient lors des déchargements et des chargements.

Pétroliers :

Les fuites d'hydrocarbures sont dues essentiellement aux opérations de déballastage et nettoyage. En méditerranée par exemple plus de 50% des 17 terminaux sont équipés pour le nettoyage des tankers (**Gartner.E, 1985**).

➤ Marée noires :

Comme l'Erika, un pétrolier de 37.000 tonnes et de 180 mètres de long, a été construit par un chantier naval japonais, pris dans la tempête, le pétrolier maltais Erika s'est brisé en deux, le 12 décembre 1999 à 8h15, au sud-ouest de Penmarch (Finistère). Les 26 hommes d'équipage sains et saufs ont tous été hélitreuillés. Mais l'épave du pétrolier, en sombrant par 120 m de fond, déverse plus de 20.000 tonnes de fioul sur 400 km de côtes atlantiques, qui s'étend du Sud-Finistère à la Charente-Maritime.

1.3-Distribution des hydrocarbures en méditerranée :

Les hydrocarbures sont réparties en méditerranée comme le montre le figure 2.

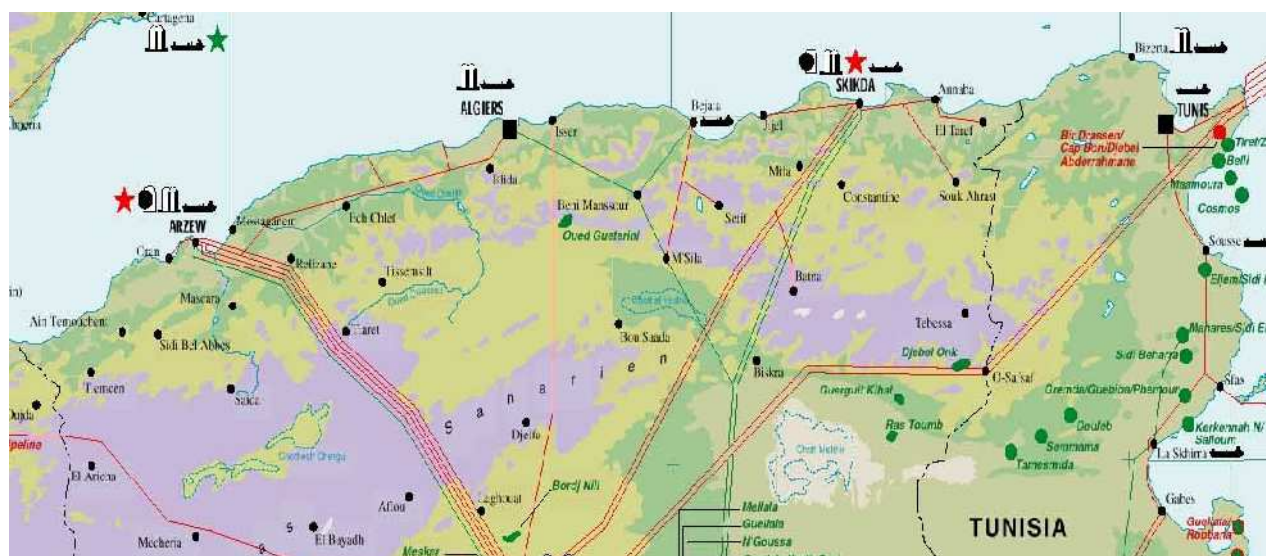


Figure 02- : Distribution des hydrocarbures en méditerranée

1.4-Propriétés physiques des hydrocarbures :

1.4.1- Densité :

La densité est le facteur qui détermine la flottabilité des hydrocarbures pétroliers. Les alcanes aussi nommés hydrocarbures paraffiniques qui possèdent un poids moléculaires faible ont tendance à rester en surface, contrairement aux asphaltènes et aux naphthènes et résines plus lourds ont tendance à couler (**Fattal.P, 2008**).

1.4.2- Viscosité :

La viscosité d'un fluide est due à la force de frottement des molécules les unes contre les autres, et elle dépend aussi du pourcentage d'hydrocarbures légers.

Cette viscosité traduit une mesure de la résistance à l'écoulement et elle s'exprime en Centistokes (CST) pour une température donnée.

Cette propriété régit la vitesse d'étalement d'une nappe hydrocarbure, puis le degré de pénétration dans le sédiment lorsque elle arrive à la cote. En effet plus un hydrocarbure est visqueux, il pénètre moins dans le sédiment (**Lefebure.G, 1978**).

1.4.3- Point d'écoulement :

C'est la plus basse température à laquelle le pétrole continu de couler. La majorité des hydrocarbures ont un point d'écoulement inférieur à 0°C, en dessous de ce seuil de température l'hydrocarbure se fige.

Le point d'écoulement est lié corrélativement à la teneur en alcanes, et plus leurs pourcentages de présence augmentent, plus la température du point d'écoulement augmente. (<5% d'alcanes pour un point d'écoulement <5°C, <15% en alcanes pour des points d'écoulement ≤20°C) (**Hadj Ammar.S, 1993**).

1.4.4-Point éclair :

C'est la plus basse température à laquelle les fractions d'hydrocarbure s'enflamment lorsqu'elles sont soumises à une étincelle.

Certains essences ont des points d'éclaires à -40°C , alors que le mazout que l'on trouve communément dans une chaudière, a un point d'éclair aux alentours de 55°C (**Fattal.P, 2008**).

1.4.5- Point d'ébullition :

Chaque fraction d'hydrocarbure a une température d'évaporation. Les fractions légères s'évaporent à des températures relativement basses, inférieure à 20°C . Cependant, il faut des températures de plus de 100°C pour évaporer les hydrocarbures lourds. (**Lefebure.G, 1978**).

Ainsi, un pétrole déversé au cours d'une journée chaude et sensorielle, voit une partie de sa fraction passée de la phase liquide à la phase gazeuse. Avec l'évaporation les hydrocarbures restants deviennent plus visqueux et plus dense.

1.4.6- Tension superficielle :

La tension superficielle dépend de la température, et permet de mieux appréhender la vitesse d'étalement des nappes d'hydrocarbures.

Plus la tension superficielle est faible, plus la vitesse d'étalement est importante. Dans ce cas, de vastes surfaces sont touchées par l'étalement.

1.5-Comportement des hydrocarbures pétroliers :

Le comportement des hydrocarbures en mer est particulièrement complexe, il obéit à de nombreux processus physiques et chimiques. Le pétrole est plus léger que l'eau, ils flottent et s'étalent sous l'effet de leurs propre poids et des forces qu'exercent sur eux le courant et le vent. Ces forces vont également se combiner pour déplacer la nappe. Après certains temps, les composants les plus légers du pétrole vont s'évaporer et certains autres vont se dissoudre dans l'eau. Les vagues, par leur agitation, vont provoquer une dispersion de minuscules gouttelettes dans la colonne d'eau et, si la composition du pétrole y est favorable, provoquer la formation d'une émulsion d'eau et de pétrole qui, elle, restera à la surface. La vitesse à laquelle ces différents phénomènes physico-chimiques se produisent est une fonction de la nature du pétrole, de la vitesse du vent, de la hauteur des vagues et de la température, voir figure 3.

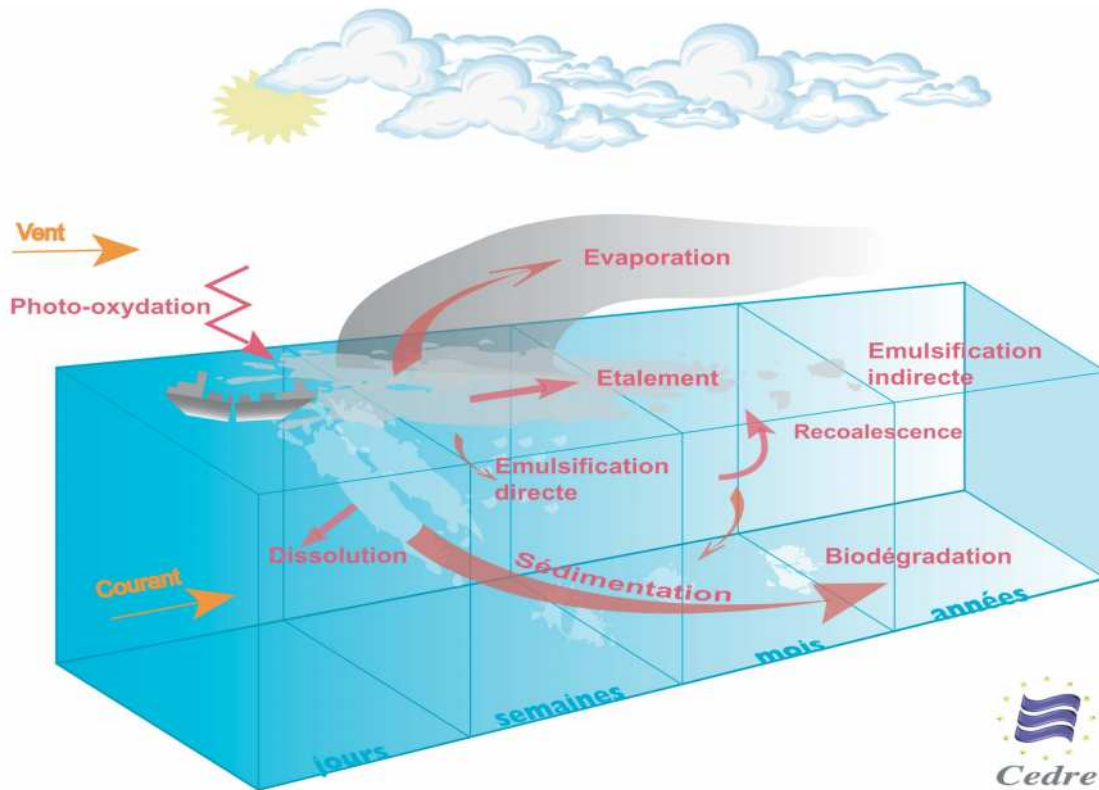


Figure 3-Comportement des hydrocarbures pétroliers.

1.5.1-Evaporation :

Ce processus survient dans la première heure du déversement. Il consiste l'évaporation des composés les plus légers, entraînant une diminution des risques de toxicité et de solubilité du pétrole. Il a également pour conséquences la modification de la viscosité du pétrole qui influence les actions de lutte anti-pollution.

Les éléments qui conditionnent l'intensité de l'évaporation sont :

- La composition initiale du mélange
- L'épaisseur de la nappe
- L'étendue de la nappe
- L'environnement climatique (température, vent, vagues) au moment du déversement.

En méditerranée, par exemple, la plupart des bruts perdent par évaporation, jusqu'à 40% de leurs volumes en 48 heures, tandis que les combustibles lourds ont une évaporation très faible (Sellali.B, 1996).

1.5.2-Etalement :

Les hydrocarbures déversés en mer ont tendance à s'étaler horizontalement sous l'action conjuguée des forces de gravité, de viscosité et de tension superficielle. C'est un processus qui survient au début d'un accident, il est étroitement lié à :

La température de l'eau : il n'y aura pas d'étalement si la température de l'eau est inférieure à celle du pétrole

Le vent et les courants sont les facteurs gérant la direction de la nappe.

Ainsi les hydrocarbures répandus sur l'eau forment une fine couche à l'aspect de lentille avec l'intérieur plus épais que les bords. Ce processus se peut poursuivre jusqu'à l'obtention d'une couche mono-moléculaire de $0,5\mu\text{m}$ d'épaisseur, donnant des reflets argentés en surface, voir figure 4 (Hadj Ammar.S, 1993).



Figure 4- Etalement des hydrocarbures

1.5.3-déplacement :

Abordés empiriquement, les mouvements de surface de la nappe induits par le vent sont estimés à environ 3% de la vitesse du vent. En présence des courants de surface, cette vitesse est modifiée selon la direction, le sens et la vitesse du courant, voir figure 05 (Sellali.B, 1996).

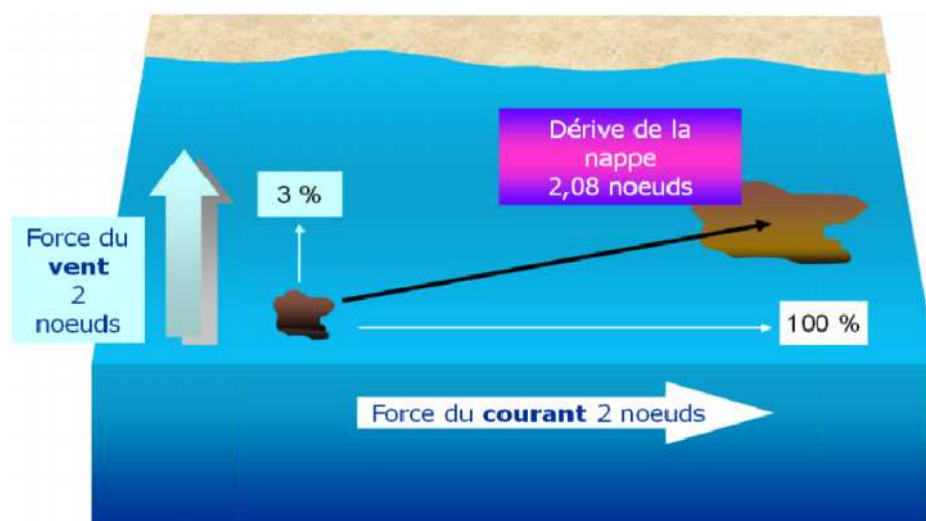


Figure 05 : Diagramme de déplacement de la nappe de pétrole déverser en mer

(© Elf – Cedre).

1.5.4-l'oxydations :

Le terme oxydation décrit la combinaison chimique des hydrocarbures avec l'oxygène. Ce phénomène est accéléré par les radiations UV du soleil (photo-oxydation) et participe au vieillissement du pétrole. Il peut également avoir des conséquences contraires sur l'évolution de la pollution. (Lacaze.J.C, 1980).

Les hydrocarbures lourds, la photo-oxydation favorise la polymérisation, processus défavorable au traitement et à la dégradation des hydrocarbures (Sellali.B, 1996).

La présence de composés soufrés freine le phénomène d'oxydation, et permet l'apparition de composés à haut poids moléculaires, augmentant ainsi la densité et la viscosité de l'eau.



Figure 06 : Oxydation des hydrocarbures.

1.5.5-Emulsification :

Processus par lequel deux liquides se combinent, l'un en suspension dans l'autre. Dans le cas des hydrocarbures, l'émulsion peut être du type huile dans eau ou eau dans huile. Ces deux types d'émulsion exigent l'action des vagues et se produisent seulement lorsque les hydrocarbures ont une certaine composition. Les émulsions eau dans huile sont extrêmement stables et peuvent persister des mois et même des années après un déversement. Les émulsions eau dans l'huile qui renferment de 50 à 80% d'eau sont les plus courantes; leur couleur est brun rougeâtre et elles ont une consistance grasseuse. À cause de leur aspect, on les appelle parfois « mousse au chocolat » (www.ec.gc.ca).

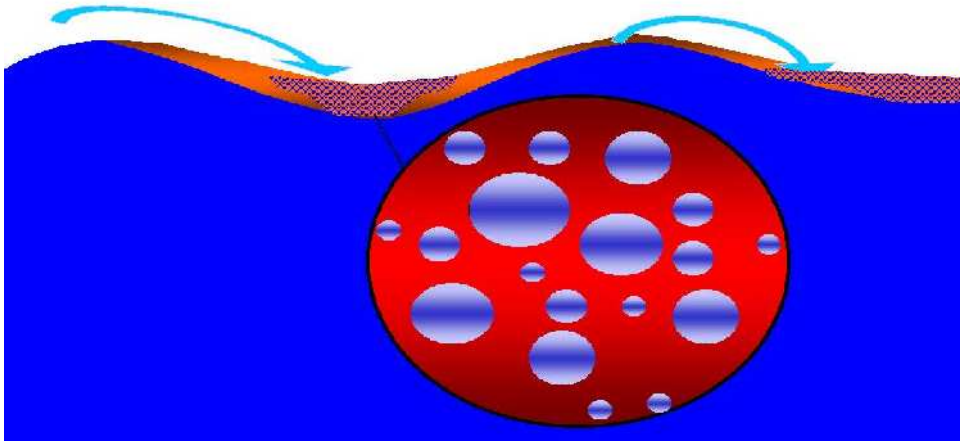


Figure 07 : Emulsification des hydrocarbures.

1.5.6-Biodégradation :

Processus important d'élimination des hydrocarbures en mer, réalisé par les bactéries marines, les champignons et les levures. Le taux de dégradation dépend de la température, de la disponibilité de l'oxygène, du type de pétrole et de la présence d'éléments nutritifs, la teneur de l'eau en O_2 dissous et l'épaisseur de la nappe. Il est également lié au taux de dispersion des hydrocarbures (Lacaze.J.C, 1980).

Les hydrocarbures saturés, en particulier les n-alcanes sont plus facilement dégradés, Alors que certains composés aromatiques peuvent persister plusieurs années dans le milieu (Sellali.B, 1996).



Figure 08 : Biodégradation des hydrocarbures

1.5.7-Dissolution et solubilisation :

C'est un mécanisme concurrent de l'évaporation, qui malgré tout, prédomine. C'est également un processus qui dépend de la salinité (plus la salinité est élevée et moins est la dissolution (très faibles)). Il ne touche que les fractions légères et qui ont un certain degré de toxicité (**Hadj Ammar.S, 1993**).

Pris individuellement, les hydrocarbures sont faiblement et inégalement solubles dans l'eau. La toxicité des hydrocarbures poly-aromatiques à 1 ou 2 noyaux condensés peut s'expliquer en partie par leur solubilité plus élevée.

1.5.8-Sédimentation :

Phénomène majeur qui règle l'évolution en long terme d'une grande partie des hydrocarbures viables et qui affecte des zones biologiquement riches. La sédimentation a lieu quand la densité du pétrole excède celle de l'eau (résultat des processus d'évaporation et d'émulsification qui, en augmentant la densité des hydrocarbures, favorise leur migration vers le fond) (**Lacaze.J.C, 1980**).

Elle est également le résultat de l'adsorption des hydrocarbures sur les particules fines (<100µm) qui, sous l'action des courants sont transportées vers des zones d'accumulation de vases ou sables-vaseux, qui constituent des pièges naturels pour les hydrocarbures. Ce sont le plus souvent des zones à basses énergies : les fonds de baies, par exemple (**Sellali.B, 1996**).

1.6-Impact des hydrocarbures sur certains peuplements :

Tableau 3 : tableau montrant quelques impacts des hydrocarbures sur certains peuplements (Hadj Ammar.S, 1993).

Peuplement	Sensibilité	Effets à court terme	Effets à long terme (restauration)
Algues	Faible	Engluage ou brûlures des tissus en contact direct avec le produit	Bonne restauration en général
Flore et marais	Variable selon, l'état de développement et une période de l'année	Engluage des parties aériennes entraînant des asphyxies, impact à la circulation matérielle et de lutte dans les mers	Restauration relativement courte (2à3 ans) Restauration très lente si rien n'est fait pour la favoriser
Mollusques et zone de marinage	Forte en global	Asphyxie et empoisonnement	Accumulation par les organismes filtreurs Un pourcentage d'hydrocarbures résiduel faible dans le sédiment rend Les organismes commercialisables impropres à la consommation Possibilité d'épuration en eau propre dépend du contact avec les polluants
Faune fixée sur les roches	Forte en générale	Asphyxie et empoisonnement	Réduction de la reproduction dépend de la durée de contact avec le polluant dans les zones touchées
Poisson	Faible pour les adultes et forte pour les larves et juvéniles	Asphyxie par engluage et effet tensioactif sur les branchies, qui pousse les poissons à quitter rapidement la zone polluée.	Plaies chez les poissons fouissant dans les sédiments pollués, même faiblement : exp : poisson plat
Oiseaux	Variable et fort pour les plongeurs	Engluage du plumage et empoisonnement par ingestion	Désaffection des zones polluées

1.7-Méthode d'analyse des hydrocarbures paraffiniques :

La chromatographie en phase gazeuse est un procédé physico-chimique, qui permet de séparer des molécules d'un mélange éventuellement très complexe de nature très diverses, elle constitue l'outil principal pour l'analyse des hydrocarbures de type paraffiniques, et est de plus en plus utilisée dans les principaux domaines de la chimie.

Le mélange à analyser est vaporisé au niveau de l'injecteur pour passer dans une colonne, se trouvant dans le four de l'appareil, porté à une certaine température, qui renferme une substance active solide ou liquide appelée phase stationnaire, puis l'échantillon est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz porteur (ou gaz vecteur). Les différentes molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres après un certain intervalle de temps qui est en fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules.

Les appareils de chromatographie gazeuse sont appelés chromatographes. Ils sont principalement composés:

- d'un **four** (type chaleur tournante) qui permet une programmation de température ajustable de 20 °C (-100 °C pour certains systèmes) à 450 °C et qui est également équipé d'un système de refroidissement rapide;
- d'un **système d'injection**, qui va permettre d'introduire et de rendre volatil l'échantillon à analyser. L'injection peut se faire d'une manière manuelle ou automatique à l'aide d'un échantillonneur;
- d'une **colonne** (capillaire ou remplie), sur laquelle les différentes molécules de l'échantillon injecté vont se séparer suivant leurs affinités avec la phase stationnaire;
- d'un **système de détection**, qui va permettre de mesurer le signal émis par les différentes molécules et de pouvoir les identifier. Pour l'enregistrement du signal émis par le détecteur, des logiciels sur PC remplacent avantageusement les enregistreurs analogiques sur papier;
- d'un **système de détenteur-régulateur** pour les gaz utilisés (hélium, hydrogène, azote et air comprimé). Sur les chromatographes modernes, on trouve des systèmes électroniques pour la régulation des gaz qui sont également purifiés par des cartouches filtrantes.

Partie N° 02

Matériels et méthodes

2.1-Présentation de la zone d'étude : (El Djamila)

2.1.1-La situation géographique :

La baie d'El Djamila représente le quart oriental de la baie de Bou-Ismaïl, et se situe à une trentaine de kilomètres à l'Ouest d'Alger. Elle est étalée sur 6 kilomètres dont le rivage est orienté Sud-Ouest Nord-Est, et limitée à l'Ouest par la presqu'île de Sidi Fredj et à l'Est par Ras Acrata. Les coordonnées géographiques de notre zone d'étude sont :

$2^{\circ}50' 54.744''$ Est et $36^{\circ}45' 43.092''$ (la presqu'île de Sidi Fredj).

$2^{\circ}53' 42.792''$ Est et $36^{\circ}48' 5.792''$ (Ras Acrata).

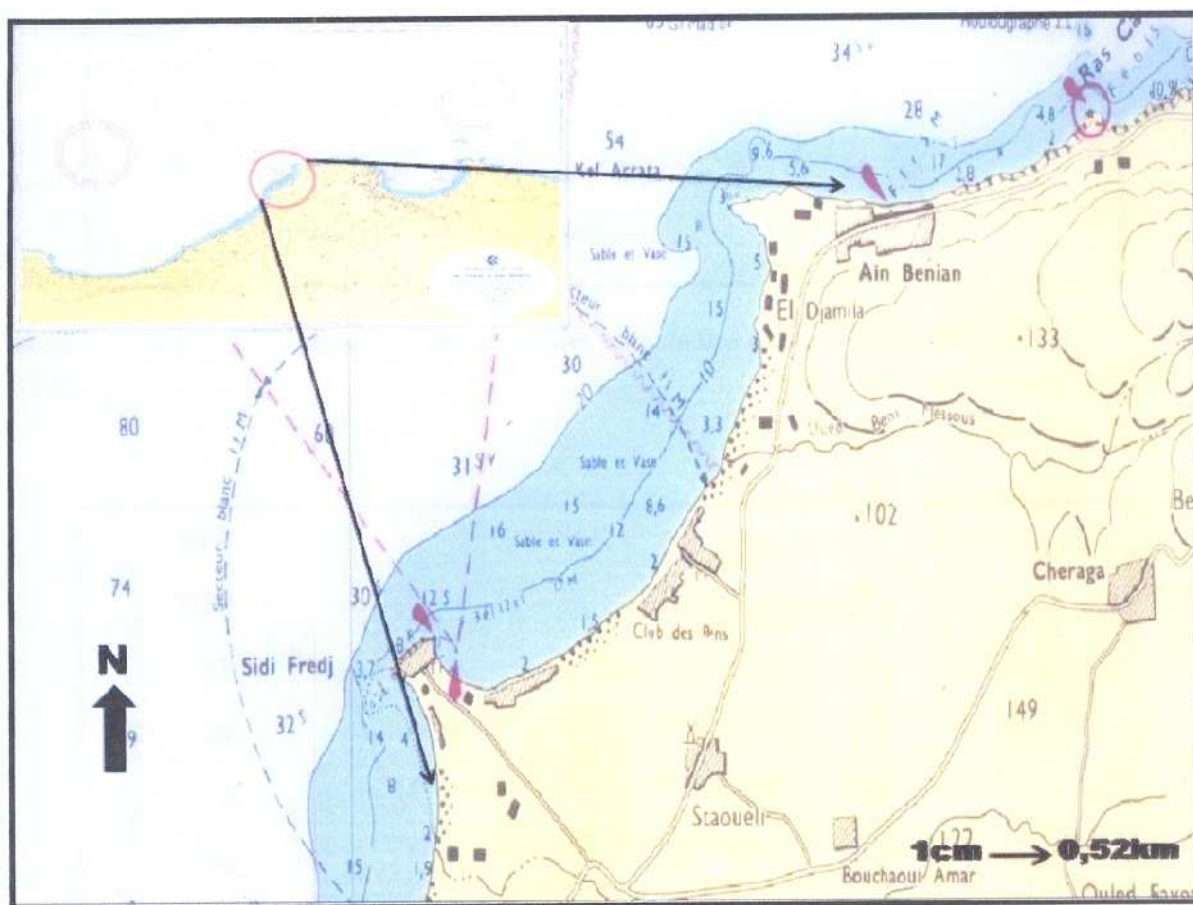


Figure 09 : La situation géographique de la baie d'El Djamila (Guerraouhen.L et Haya.S, 2009)

2.1.2-Le climat :

2.1.2.1-Les températures et les précipitations :

Les observations climatiques ont été réalisées par la station de Dar El Beida sur une dizaine d'années (de 1993 à 2003). Elles sont rapportées dans les figures 9 et 10

La température est soumise à l'influence de la mer qui adoucit le climat. La plus haute température est transcrite en mois d'Aout, qui est en moyenne de 26.39°C, et la plus basse en mois de Janvier d'une moyenne de 11.15°C,

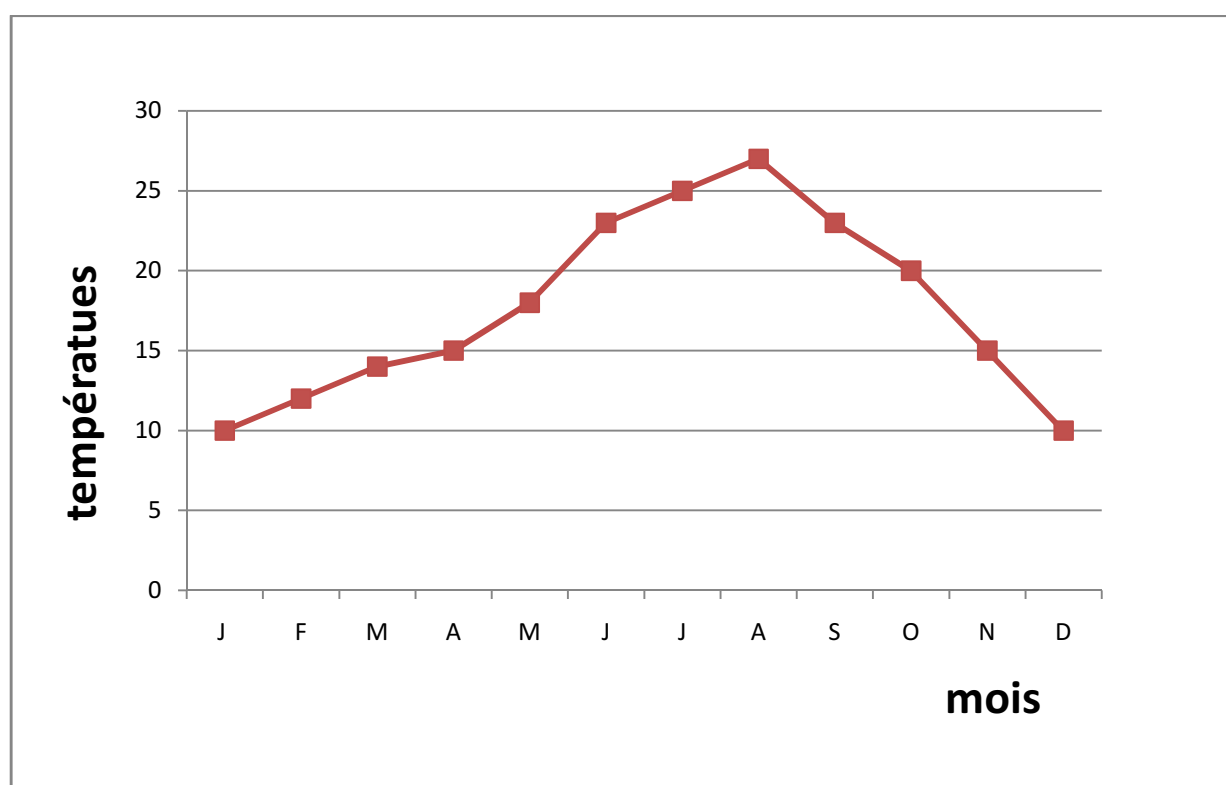


Figure 10: Courbe des températures moyennes mensuelles de l'air (1993-2003) (ONM, 2003).

La pluviométrie est plus importante du mois d'Octobre au mois de Mai.

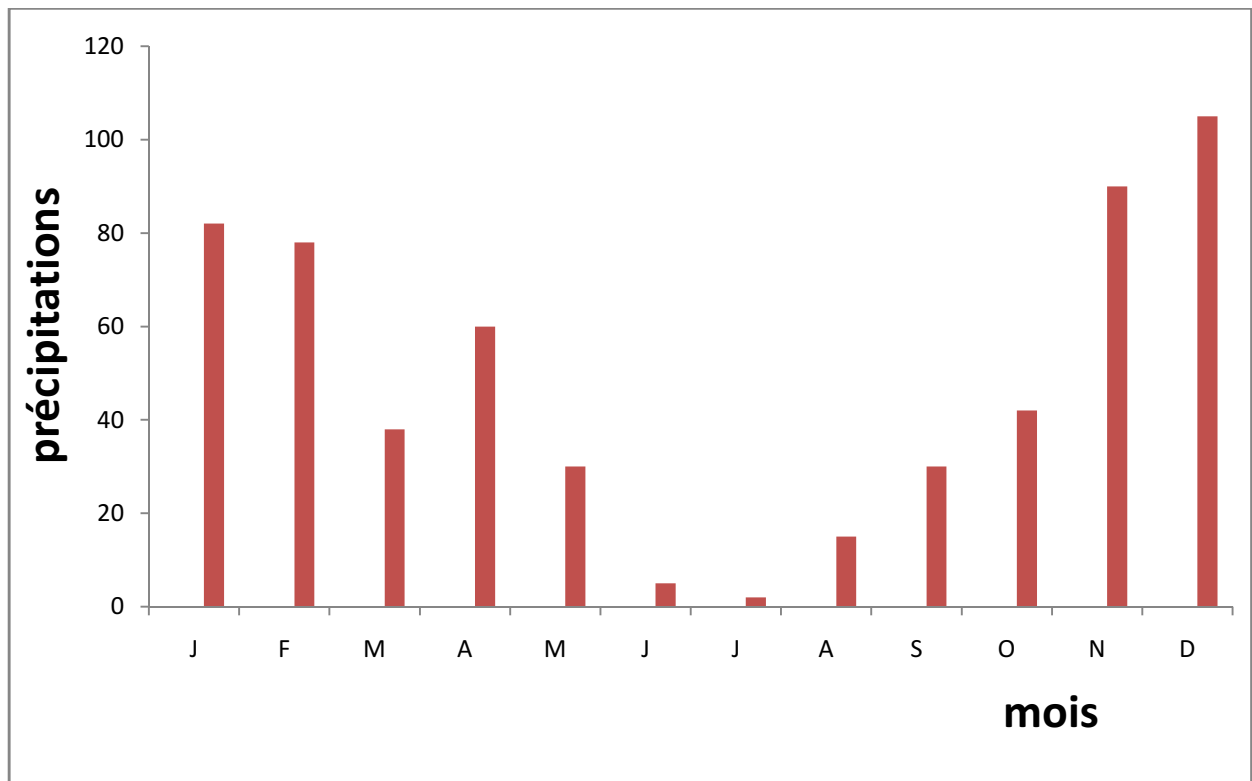


Figure11 : Histogramme montrant les précipitations moyennes mensuelles (1993-2003) (ONM 2003).

D'après les figures précédentes (9 et 10), on remarque la présence de deux périodes bien contrastées :

- **Une période hivernale** : les températures sont basses, ainsi que les précipitations sont relativement importantes.
- **Une période estival** : les précipitations se font très rares lorsque les températures augmentent au dessus de 25°C

2.1.2.2-Etude hydrologique :

- **Les vents**

Les vents sont générateurs de vagues et de courants, leur impact croit avec leur vitesse. Lorsque l'action du vent est continue, elle génère de la houle.

La baie est caractérisée par deux périodes distinctes :

Une période hivernale : (Octobre-Mars) Avec des vents dominants de secteur Ouest et Nord Ouest, à des fréquences allant de 60% à 80% par le secteur Ouest et de 90% à 99% pour le secteur Nord Ouest (**Boukretaoui.S et Boutuilli.T, 1989**).

Une période estivale : (Avril-Septembre) Avec des vents dominants de secteur Est et Nord Est, et des fréquences de 46 à 75% pour le secteur Nord Est (**Guerraouhen.L et Haya.S, 2009**).

- **La houle :**

En hiver : Les houles d'ouest dominant avec les plus grandes amplitudes (2 à 2.5m), pouvant atteindre les 3 à 4 m.

En Été : Les houles les plus dominantes sont issues du secteur Nord-Est avec des amplitudes de 3 à 4m (**Hadouche.I, 2003**).

L'analyse des données de l'**Institut Météorologique Royal Néerlandais (KNMI)** est présentée dans le tableau n°4.

Tableau 4 : Amplitudes des houles (en m) en fonction des directions dans la région de Bou Ismail selon (KNMI).

Période de retour (m)	Direction				
	Nord	Nord-est	Est	Ouest	Nord-ouest
Biennale	4.90	6.60	3.34	7.36	4.05
Quinquennale	5.74	7.61	3.78	8.42	4.74
Décennale	6.38	8.38	4.10	9.22	5.25
Vingtennale	7.02	9.14	4.43	10.02	5.77
Cinquantennale	7.87	10.16	4.84	11.08	6.48
Centennale	8.50	10.92	5.19	1.78	6.98

Les houles intensément énergétiques et de fortes amplitudes proviennent essentiellement des directions Ouest et Nord-Est, avec des valeurs respectives de 7 à 6 m pour les houles biennales; par contre celle du secteur Est, elles proviennent à de faibles amplitudes de 4m pour les houles Vingtennales et 3 m pour les houles biennales (**Benzohra.M, 1993**).

La répartition des houles est globalement concordante avec le régime des vents.

2.1.2.3-Etude sédimentologique de le la baie :

Suite aux déferlements à la côte, la mobilisation des sédiments devient de plus en plus importante que se soit par charriage ou par remise en suspension des matériaux.

Par contre, dans des zones plus profondes, l'hydrodynamisme faible va former des milieux homogènes dont la granulométrie est plus fine.

Sables fins infralittoraux : forment une bande tout au long de la frange côtière, sans jamais dépasser 30m de profondeur.

Sables envasés : occupent les fonds entre -25 et -50m.

Sables vaso-sableux : inexistant dans le secteur Est de la baie.

Vases : sont quasiment absentes dans la baie d'El Djamila, elles apparaissent au large de la presqu'île de Sidi Fredj et forment une bande qui s'étale progressivement entre Zeralda et Bou Ismail.

Sables grossiers et graviers fins : sont localisés essentiellement en face du Ras Acrata par 25m de profondeur.

Sables graveleux : ils sont localisés dans la partie Est de la baie d'El-Djamila. Ils occupent les fonds compris entre 35m et 10m de profondeur.

Graviers envasés : ils sont localisés au large de Ras Acrata sur un fond de -40m à -90m ainsi qu'au niveau de l'embouchure de l'Oued Béni Messous et s'étend vers l'Ouest de Bou Ismail (**Allag.N et Ressad.R, 2006**).

2.1.3-Le port d'El Djamila :

Le port d'El Djamila (ex Madrague) est implanté à **18 Km** à l'Ouest d'Alger, dans la baie d'El Djamila. Du côté Est port de pêche et de plaisance, conçu pour l'amarrage des bateaux de pêche, protégé par une jetée principale de **150 m** environ de côté Nord et d'un épi de 80m du côté Ouest, et possède un total de quais d'environ de 180 m ; avec un plan d'eau d'environ de 9000 m².



Figure12 : Le port de la baie d'El Djamilia

Le port a connu un réaménagement en 2004, pour le développement de la pêche et de la plaisance dans la région par la construction d'une nouvelle jetée Nord de 300m pour une meilleure protection, ainsi qu'une jetée Ouest d'une longueur de 160m et un épi de 100m du côté Ouest. Voir figure 12 et 13.

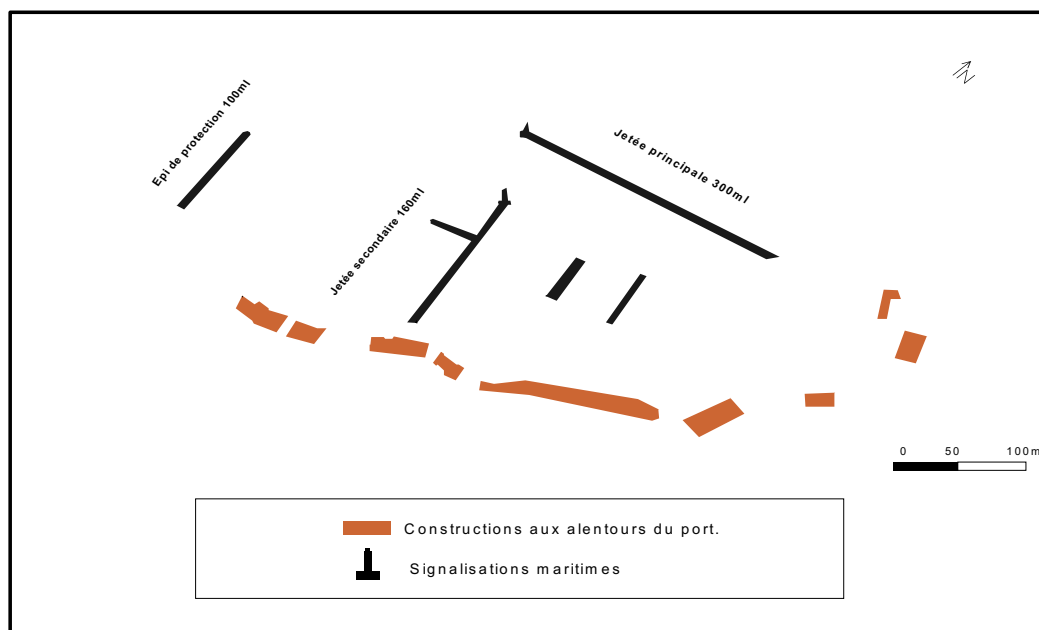


Figure13 : Caractéristiques du port d'El Djamil

2.1.4-Choix des stations :

Les échantillons étaient prélevés de l'eau de surface au port d'El Djamil le 29/06/2010 de 10:00 à 11:00 en utilisant des flacons en verre. Les stations de prélèvement étaient localisées par un appareil G.P.S, donnant les coordonnées des points de prélèvements, notées dans le tableau 5.

Tableau 5 : coordonnées des stations de prélèvement

Date de prélèvement	Numéro de station	Latitude (Nord)	Longitude (Est)
29/06/2010	01	36°47.990'	002°53.870'
29/06/2010	02	36°48.027'	002°53.942'
29/06/2010	03	36°48.073'	002°53.853'
29/06/2010	04	36°48.107'	002°53.915'
29/06/2010	05	36°48.141'	002°53.907'

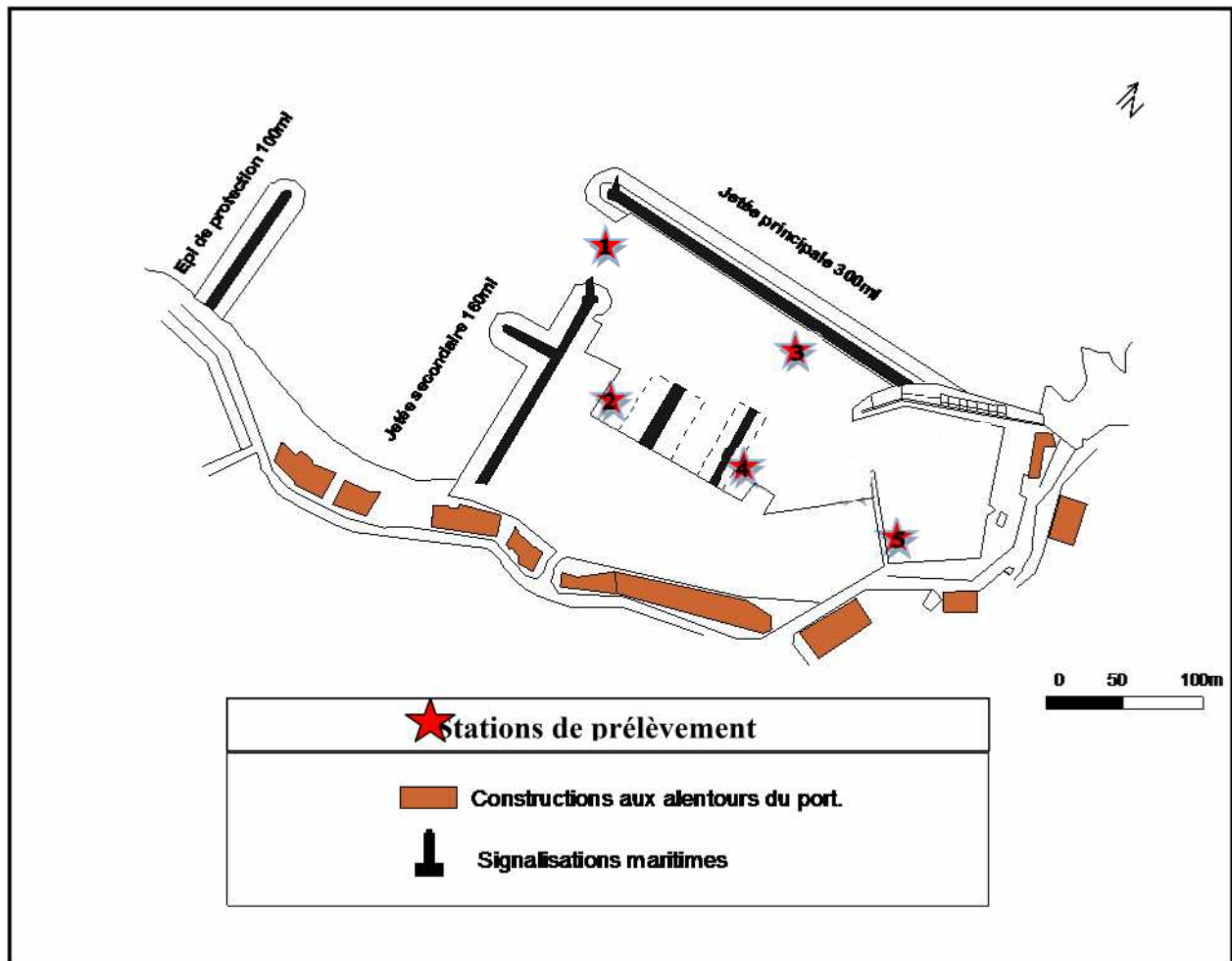


Figure 14 : Stations de prélèvement au niveau du port d'El Djamil.

2.2- Mode opératoire :

2.2.1-Echantillonnage :

L'échantillonnage est fait en prélevant un volume d'un litre à partir de la surface de l'eau au niveau des différentes stations considérées, dans des flacons en verres munies d'un bouchon revêtu en téflon à l'intérieur. Les échantillons d'eau de mer ayant un pH moyen mesuré au laboratoire, égal à 8,1 sont acidifiés à l'acide sulfurique (H_2SO_4), CAS 7664-939, jusqu'à un pH inférieur à 2, puis conserver au frais à une température inférieure à 6°C

2.2.2-Extraction des alcanes paraffiniques aliphatiques

L'extraction des alcanes paraffiniques aliphatiques a été élaborée suivant une méthode canadienne référenciée MA. 408-IdePet 1.0, définie comme suit :

On ajoute à l'échantillon acidifié 50 ml d'Hexane, et on brasse manuellement pendant 1 minute et on ouvre le bouchon afin de baisser la pression, puis on brasse de nouveaux pendant 1 minute.

Après quelques minutes de repos, on obtient deux phases, une organique (phase supérieure, composée d'hexane et hydrocarbures) et une autre aqueuse, en bas.

On prélève 10 ml de la phase organique (il ne faut pas qu'il y est émulsion) et on la fait passer sur du Na_2SO_4 puis on filtre.

On ajoute 0,5 g de gel de silice à la solution filtrée afin d'éliminer les substances polaires. On brasse 1 minute et on laisse déposer le gel de silice.

Si le dépôt de gel de Silice est très foncé cela veut dire que l'échantillon renferme une quantité importante de matière polaire, ce qui nécessite l'ajout en suppléance d'une portion de gel de Silice puis on brasse de nouveau.

On transfère le surnageant à l'aide d'une pipette Pasteur et on l'introduit dans un Vial d'injection. Ce qui constitue notre échantillon principal, destiné à l'analyse chromatographique en phase gazeuse.

2.2.3-Conditions opératoires pour l'analyse en chromatographie gazeuse :

Le protocole d'analyse chromatographique des échantillons (surnageants) obtenus après extraction suit aussi la méthode canadienne MA.408-IdePet 1.0, qui définit les conditions opératoires suivantes :

- GC model 2014 marque « SHIMADZU ».
- Injecteur mode split/splitless à 250°C.
- Température du four de démarrage est de 45°C.
- Détecteur à Ionisation de Flamme (FTD) à une température de 320°C.
- Colonne capillaire DB-5.
 - Longueur 30m.
 - Diamètre Interne (ID) est de 0,25mm.
 - Épaisseur (épaisseur du film) est de 0,25µm.
 - Température (60°C à 65°C).
 - Débit est de 1,10ml/min.
- Cycle de programmation de température du four :
 - 45°C pendant 3min (démarrage).
 - Montée de température à une vitesse de 3°C/min jusqu'à 300°C et maintient (isotherme) pendant 10min.
- Pression de la colonne est de 0,7PK_a.
- Microseringue HAMILTON de 10µl.
- Volume injectée est de 1µl.

Étalons utilisés :

La procédure analytique adoptée nécessite l'injection d'un mélange d'alcane bien définie comme mélange d'étalons allant de C₁₁ à C₂₈ solubilisé dans de l'hexane, qui est injecté séparément après nos échantillons dans les mêmes conditions opératoires dans lesquelles notre analyse a été faite. Il va falloir comparer le profil chromatographique obtenu de chaque échantillon analysé à celui du mélange de référence (mélange d'alcane).

On pourra ainsi repérer si les hydrocarbures aliphatiques contenus dans nos extraits sont des alcanes linéaires ou ramifiés, et on peut même proposer le nombre d'atomes constituant la chaîne carbonée pour certains alcanes ramifiés.

Si des changements importants sont effectués au système d'analyse, le mélange de référence doit être réinjecté.

Partie N°0

Partie N°03

Résultats et Discussion

Résultats :

Cinq échantillons étaient injectés, et correspondent aux cinq premières stations de prélèvements, et les résultats obtenus sont présentés dans les figures 15-19. La figure 20 représente le chromatogramme du mélange des n-alcane.

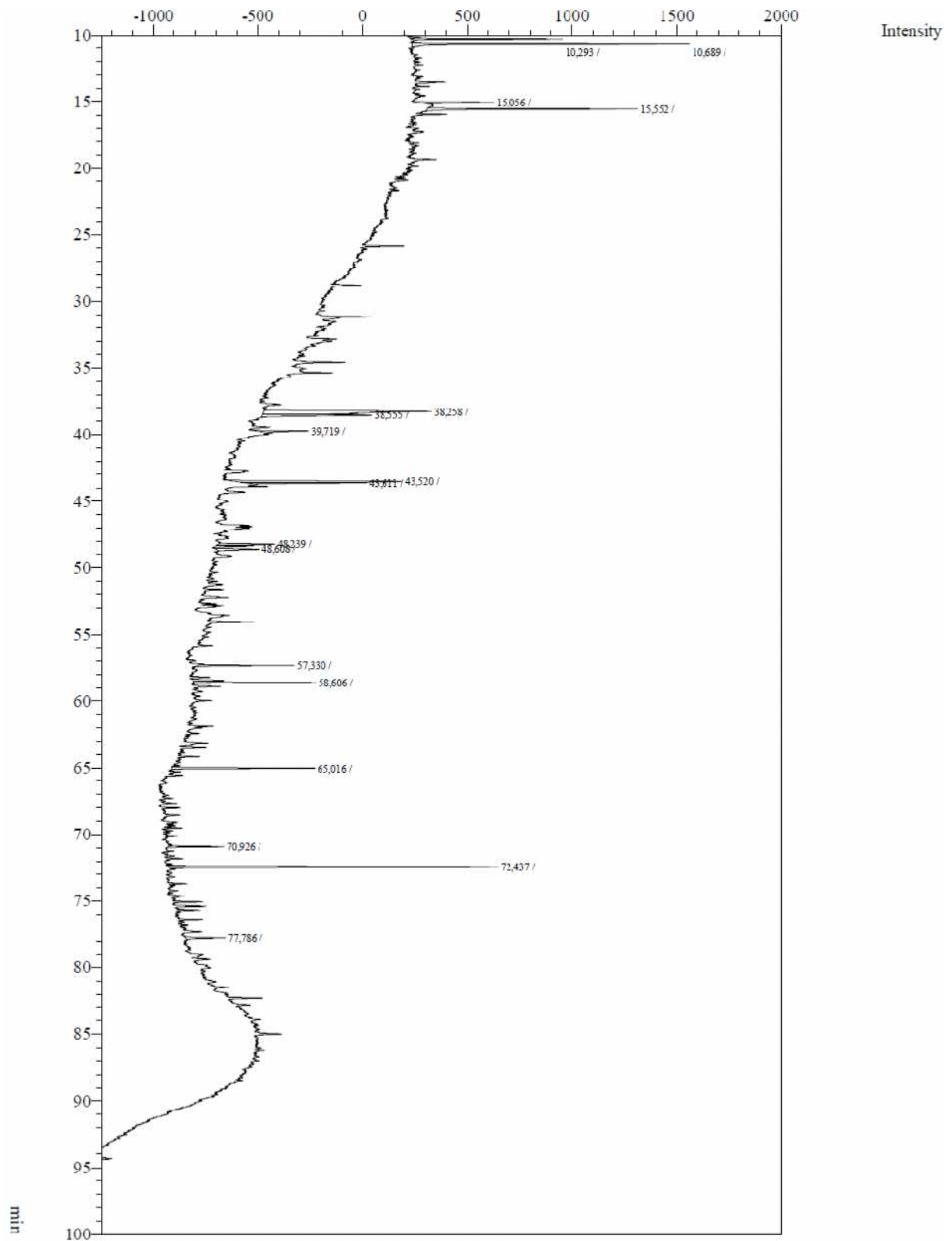


Figure 15 : Chromatogramme de la station 1

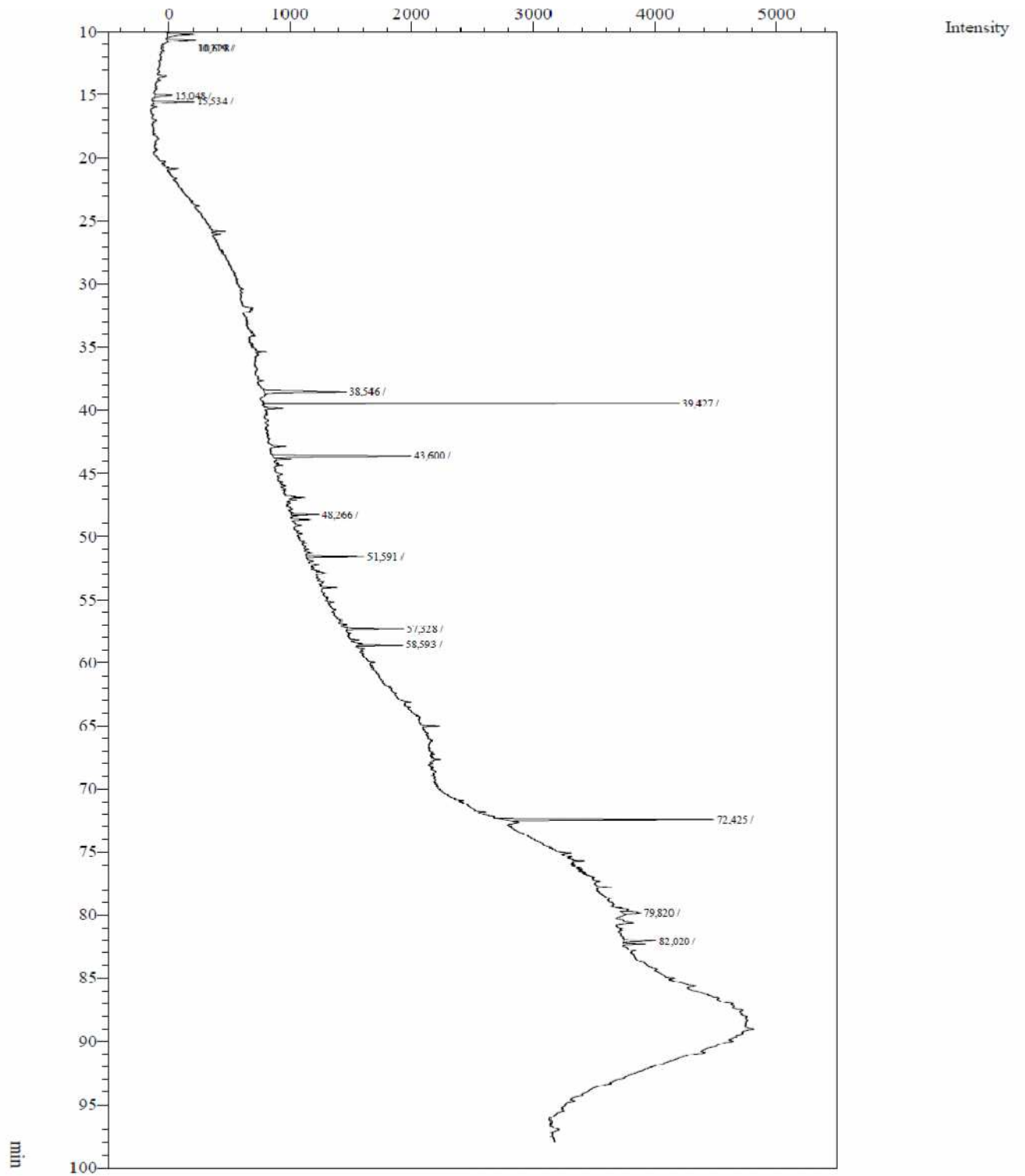


Figure 16 : Chromatogramme de la station 2.

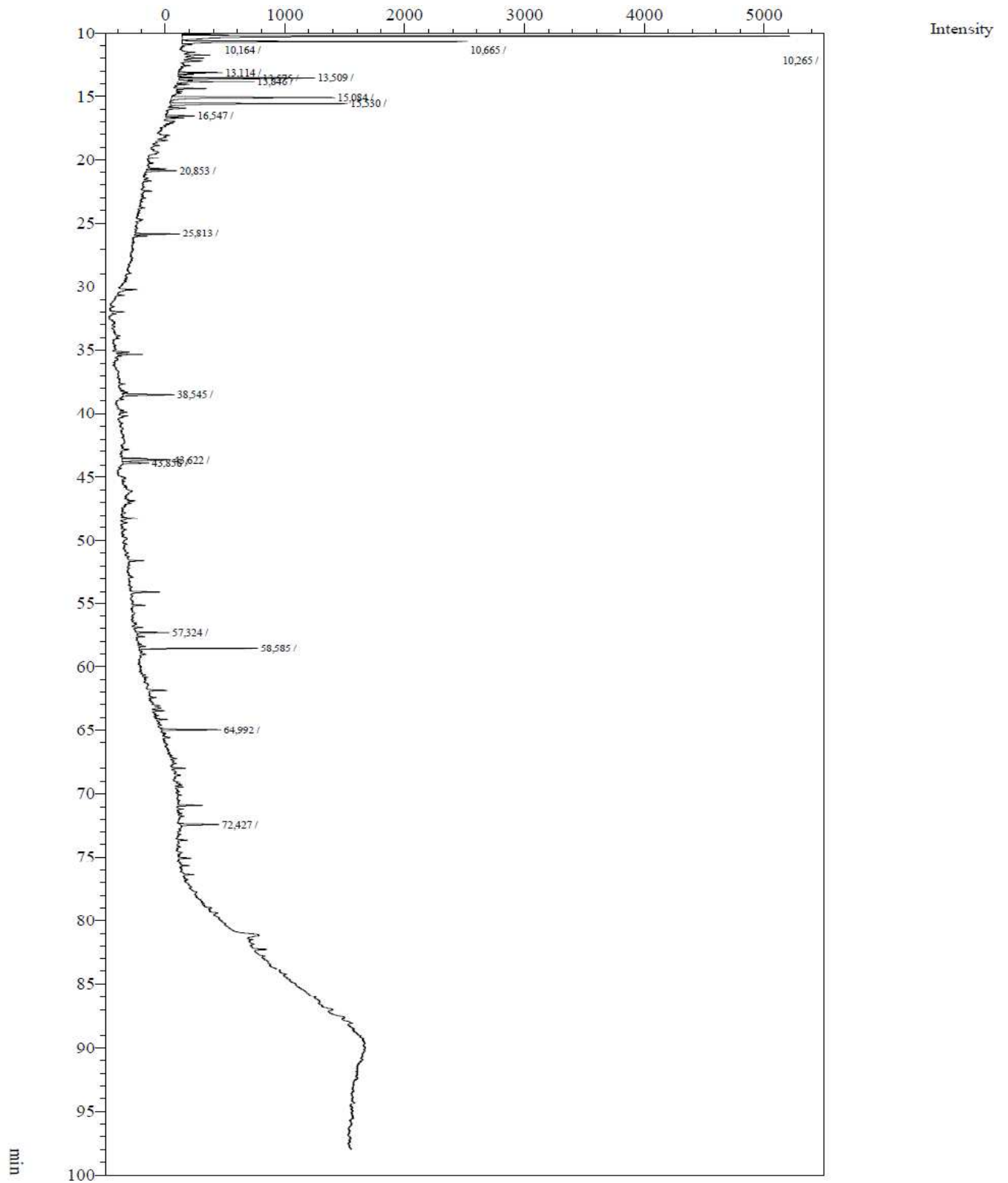


Figure 17 : Chromatogramme de la station 3.

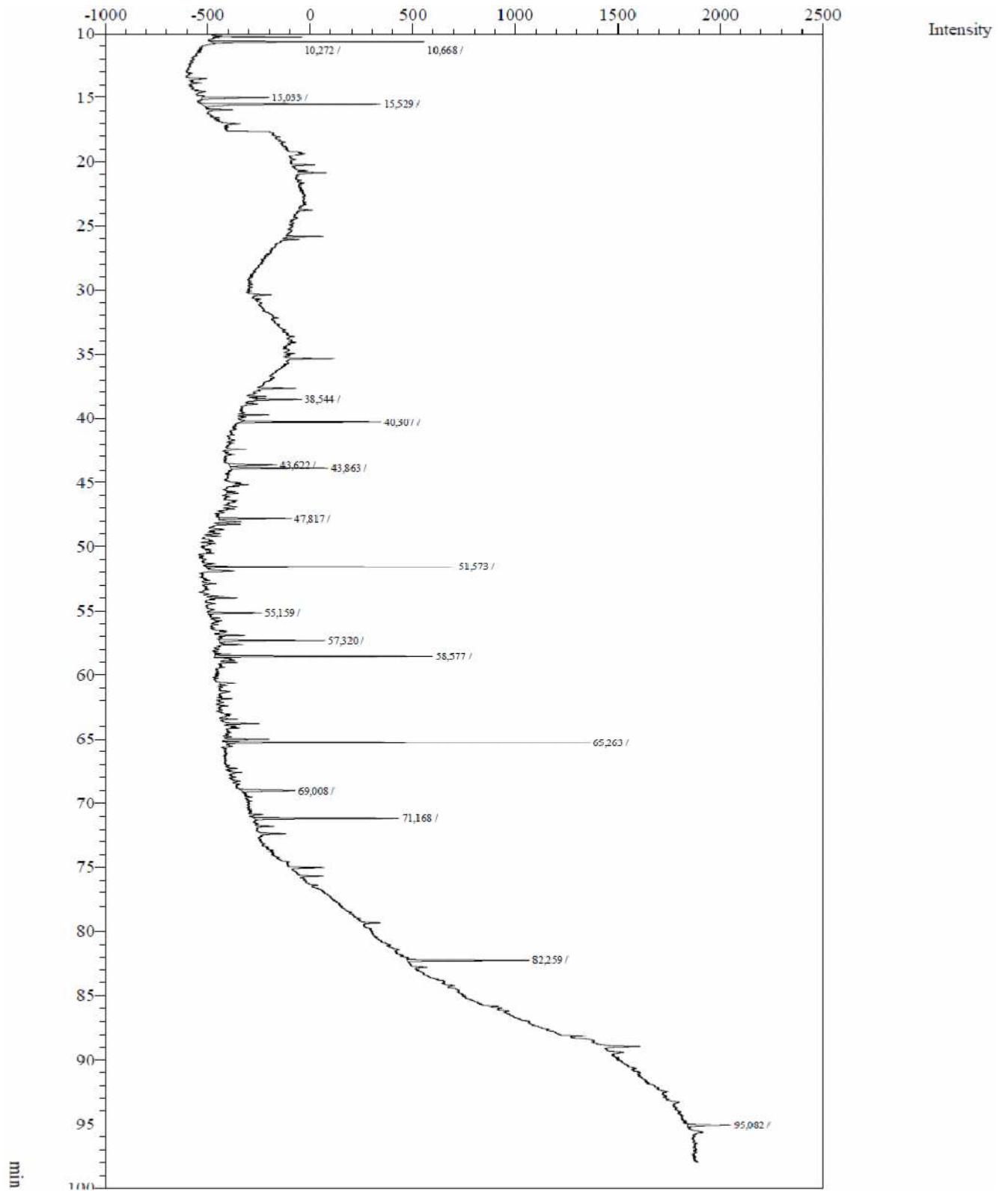


Figure 18 : Chromatogramme de la station 4.

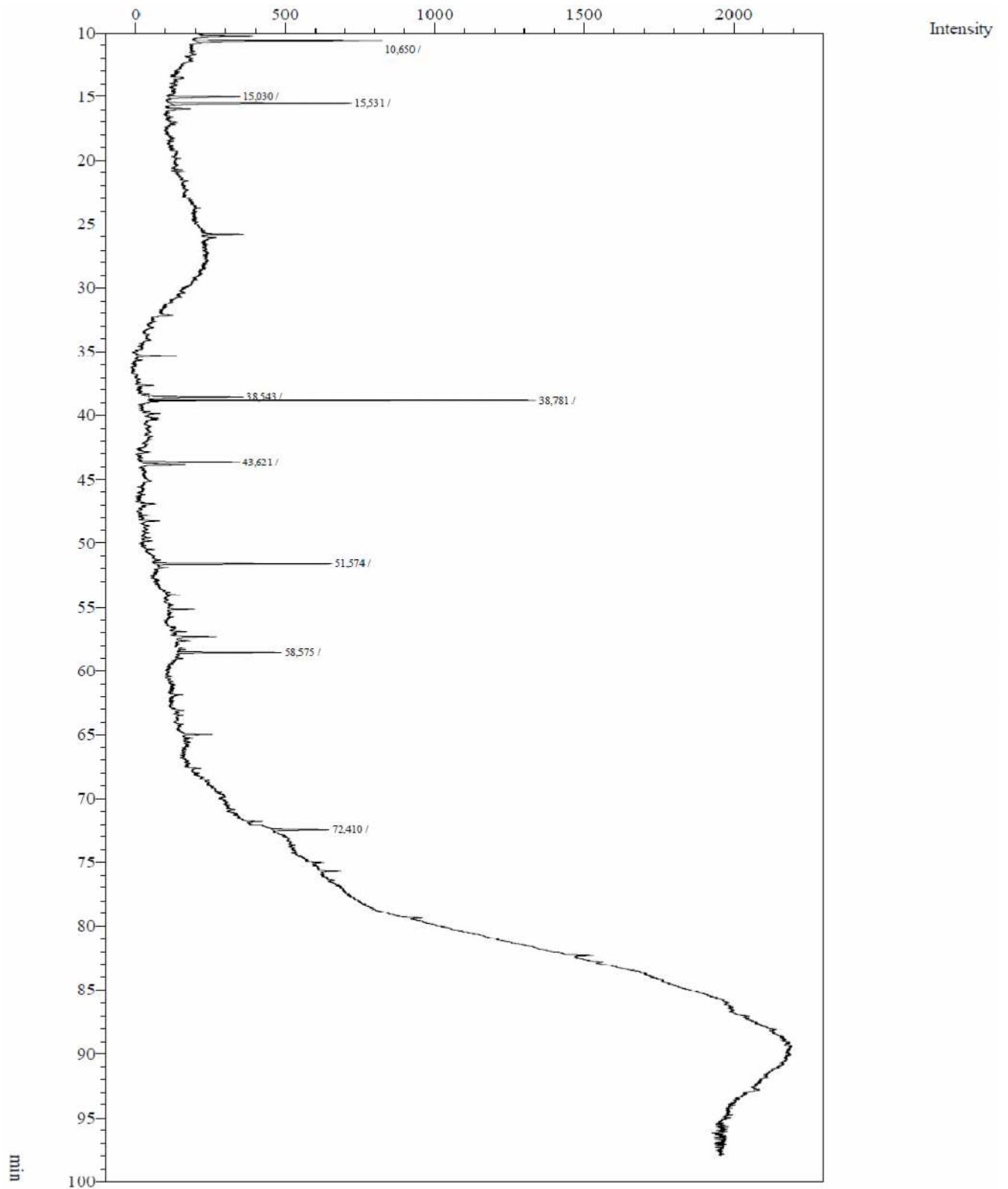


Figure 19 : Chromatogramme de la station 5.

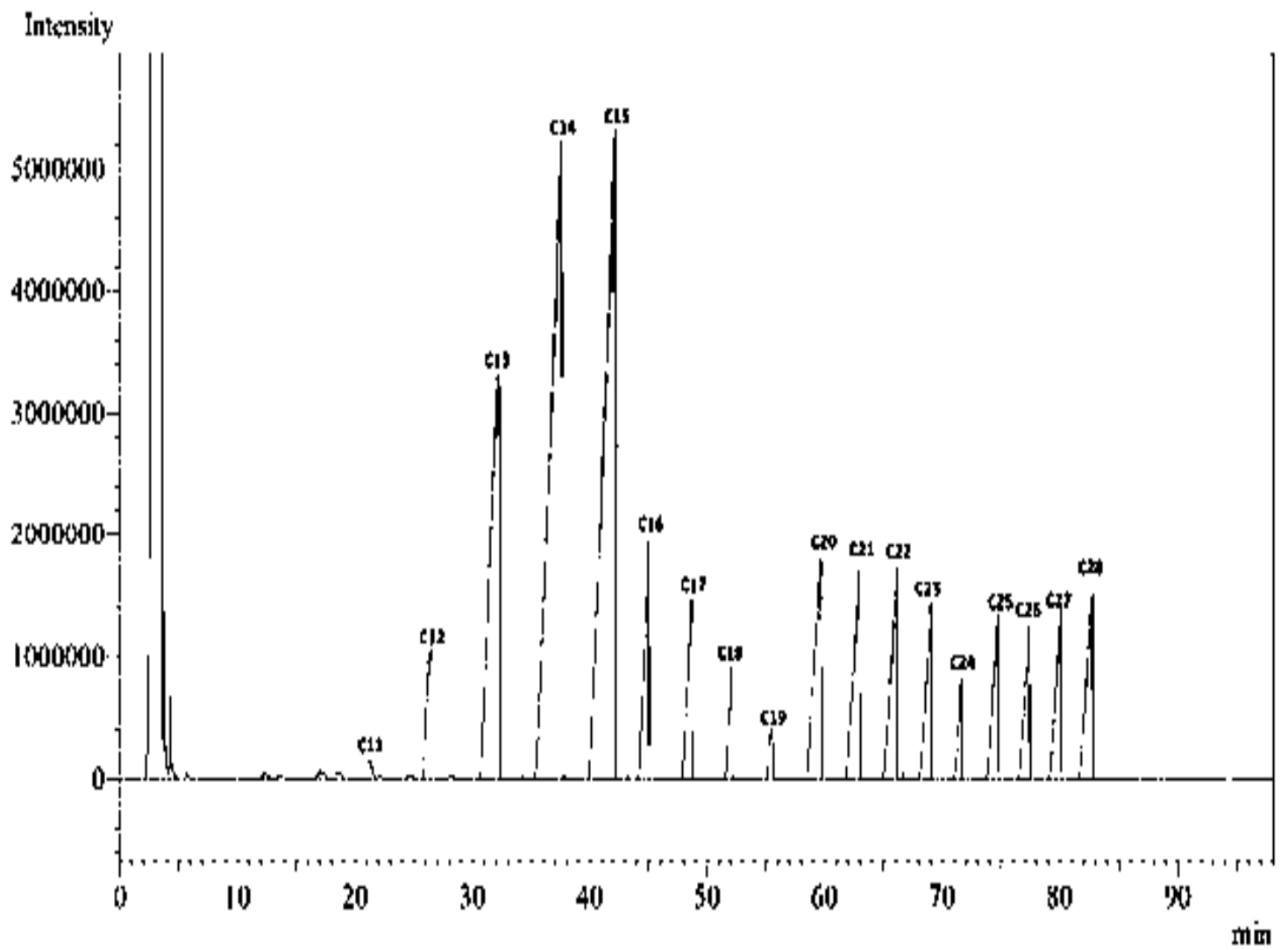


Figure 20 : Chromatogramme du mélange d'alcane.

Tableau 6 : Les n-alcane et leurs temps de rétention

n-Alcane	T_r (min)
n-C ₁₁	20.080
n-C ₁₂	26.485
n-C ₁₃	31.012
n-C ₁₄	37.521
n-C ₁₅	42.064
n-C ₁₆	44.989
n-C ₁₇	48.688
n-C ₁₈	52.085
n-C ₁₉	59.270
n-C ₂₀	59.652
n-C ₂₁	62.917
n-C ₂₂	66.111
n-C ₂₃	68.992
n-C ₂₄	71.587
n-C ₂₅	74.719
n-C ₂₆	77.342
n-C ₂₇	80.075
n-C ₂₈	82.675

Discussion :

Les profils chromatographiques cités précédemment témoignent de la richesse en composition des extraits obtenus, ceci signifie l'existence d'un nombre appréciable d'alcane aliphatiques non linéaires.

S'agissant d'hydrocarbures paraffiniques aliphatiques, nos échantillons ne contiennent pas un nombre remarquable de composés lourds (de haut poids moléculaire), par contre ils rassemblent un nombre d'alcane ramifiés (non linéaires).

On a cependant remarqué :

- Présence d'un pic à un temps de rétention (t_r) au voisinage de 10.6 min, considérable dans les stations 1 et 3, moindre dans les stations 4 et 5, mais il atteint une intensité minimale au niveau de la station 2.
- Au niveau de la station 2, présence d'une concentration moindre par rapport aux autres stations concernant les composés qui apparaissent à un temps de rétention entre 15.0 et 15.5 min.
- Apparence d'un pic à t_r entre 38.54 et 38.55 min dans tous les échantillons reflétant un hydrocarbure aliphatique à 14 atomes de carbones, comparativement aux alcanes de références injectés, dont les temps d'élution sont répertoriés dans le tableau 6, mais à des concentrations différentes au niveau des stations considérées.
- Existence d'un composé comportant probablement 15 atomes de carbones dans son squelette par référence au mélange d'alcane injecté, et qui est à une concentration minoritaire dans les stations 3 et 5, mais qui apparaît clairement dans les stations 1 et 4 à un $t_r = 43.6$ min et à une concentration plus élevée.
- Un pic apparaît à $t_r = 51.5$ min qui est probablement un hydrocarbure aliphatique de 17 à 18 atomes de carbones, considérable dans la station 4, et un peu moindre dans la station 5 puis la station 2, mais inexistant en stations 3 et 1.
- Présence d'un composé éventuellement à 18 atomes de carbones d'un $t_r = 57.3$ min dans les stations 1, 2, 3 et 4 à des proportions presque égales, mais se trouvant à l'état de trace dans la station 5.

- Existence d'un composé ayant de 18 à 19 atomes de carbones dans son squelette élué à t_r au voisinage de 58.6 min à des proportions variables, dont la minimale se situe dans la station 2.
- Certains pics apparaissent dans quelques stations alors qu'ils sont absents dans d'autres, tels que le pic à $t_r=51.5$ min dans les stations 2, 4 et 5, un autre à $t_r=62.5$ min dans la station 4.
- Apparition d'un composé à un $t_r=72.4$ min supposé comporter 24 atomes de carbones, qui existe à des concentrations variables, dont la maximale est présente dans la station 1 et la minimale dans la station 4 (s'y trouvant à l'état de trace).

Comparant les chromatogrammes des cinq stations, on voit que les stations 1 et 4 sont les plus riches en hydrocarbures aliphatiques. Pour la station 1, cette richesse est due probablement aux mouvements successifs des courants, ce qui ne permet pas aux hydrocarbures de se sédimenter mais ils flottent toujours dans la couche superficielle. Contrairement à la station 4, qui est fermée, et qui ne subit pas assez de courants, ni de changement d'eau, ce qui pousse les à s'y accumulés à travers le temps et de s'y croître en concentration.

Pour les stations 2 et 3, voyant leurs positions au niveau du port, elles sont proches de la station 1, leur eau donc renouvelable, cependant ces deux stations présentent une eau diluée en hydrocarbures aliphatiques.

Par rapport à la station 5, contrairement à nos prévisions (supposé plus polluée), elle est située après la station 4 et elle a un degré de pollution moindre que cette dernière. Ceci est probablement due aux dérivements des eaux de rejets domestiques dans son voisinage qui a fait en sorte de la diluer par rapport à nos composés analysés.

Conclusion

Cette étude préliminaire réalisée au niveau du port d'El Djamila, nous a permis dans un premier temps, de maîtriser les techniques utilisées pour l'extraction des hydrocarbures aliphatiques dans la matrice d'eau, et dans un deuxième temps d'avoir une idée générale sur la nature environnementale de ce port.

Il est recommandé de comprendre qu'une analyse par chromatographie gazeuse est considérée comme une méthode analytique indispensable pour suivre l'évolution globale du contenu en hydrocarbures aliphatiques.

Les résultats obtenus reflètent des suppositions qui restent à confirmer par d'autres moyens analytiques complémentaires plus avancés telle que la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS) ou autre, afin d'avoir une meilleure connaissance de la composition de nos échantillons, ce qui présente une perspective de notre travail dans le future.

Bibliographie

- **Allag.N et Ressad.R, 2006** : Détermination des zones de pêches par des techniques satellitaires dans la région Algéroise. Reconnaissance des fronts thermiques.
- **Benzohra.M, 1993** : Les structures hydrodynamiques le long des cotes algériennes. Works shop sur la circulation des eaux et pollution des cotes méditerranéennes du Maghreb. 9-11 Novembre 1992.
- **Boukretauoi.S et Boutuili.T.S, 1989** : Baie de Bou-Ismaïl, étude des paramètres physico-chimiques, approche biosédimentaires.
- **Caulet.J 1972** : Les sédiments organogènes du précontinent Algérien.
- **EGTP, 2006** : l'Entreprise de Gestion des Travaux Publics, caractéristiques du port de Bouharoun.
- **Fatal.P, 2008** : Pollution des cotes par des hydrocarbures.
- **Gartner.E, 1985** : La méditerranée dans un sale état.
- **Guerrouahen.L et Haya.S, 2009** : contribution à l'étude de la baie d'El Djamila : étude des caractéristiques physico-chimiques et chimiques de l'eau.
- **Hadouche.I, 2003** : Etude de l'état de pollution de la baie de Bou-Ismaïl par les sels nutritifs et les métaux lourds.
- **Hadjammar.S, 1993** : Niveau en hydrocarbures poly-aromatiques des sédiments superficiels de la baie de Bou-Ismaïl.
- **Khaouni.L, 2001** : Analyse des hydrocarbures pétroliers dans l'eau et le sédiment superficiel du port d'Arziou.
- **Lacaze.J.C, 1980** : La pollution en milieu marin.
- **Lefebure.G, 1978** : Chimie des hydrocarbures.
- **Millot.C, 1987**: Circulation in the western mediterranean sea, oceanologica.
- **Millot.C, 1985**: Some factors of the Algerian current, J. Geophysical research.
- **Michel.P, 1983** : Dosage globale des hydrocarbures aromatiques dans organismes marins par CLHP fluorescence in manuel des analyses chimiques en milieu marin.

- **UNEP, 1984:** Combating oil pollution in the Kuwait action plan region. UNEP regional seas reports and studies N°44.
- **OMI/PNUE, 1995 :** System régional d'information, partie D, Guide opérationnel et documents techniques fascicule 2. Guide de lutte contre la pollution marine occidentale en méditerrané.
- **ONM, 2003 :** Office Nationale de Météologie, Alger.
- **Sellali.B, 1996 :** la pollution par les hydrocarbures en méditerrané sub-occidentale : Contamination de l'eau et du sédiment superficiel des régions littorales centres et Ouest d'Algérie.

Liste des tableaux

- **Tableau 01-** Enumère quelques hydrocarbures paraffiniques légers avec leur nom chimique.
- **Tableau 02 :** Tableau de quelques rejets reliés à l'activité humaine.
- **Tableau 03 :** Tableau montrant quelques impacts des hydrocarbures sur certains peuplements.
- **Tableau 4 :** Amplitudes des houles (en m) en fonction des directions dans la région de Bou-Ismaïl.
- **Tableau 5 :** Cordonnées des stations de prélèvement.

- **Tableau 6 :** Les n-alcanes et leurs temps de rétention.

Liste des figures :

- **Figure 01-** : Composition chimique des hydrocarbures.
- **Figure 02-** : Distribution du pétrole à travers le monde.
- **Figure 03-**.Comportement des hydrocarbures pétroliers.
- **Figure 04-**.Etalement des hydrocarbures.
- **Figure 05 :** Diagramme de déplacement de la nappe de pétrole déverser en mer.
- **Figure 06 :** Oxydation des hydrocarbures.
- **Figure 07 :** Emulsification des hydrocarbures.
- **Figure08 :** Biodégradation des hydrocarbures.
- **Figure 09 :** La situation géographique de la baie d'El Djamila.
- **Figure10:** Courbe des températures moyennes mensuelles de l'air.
- **Figure11 :** Histogramme montrant les précipitations moyennes mensuelles.
- **Figure12 :** Le port de la baie d'El Djamila.
- **Figure13 :** Caractéristiques du port d'El Djamila.
- **Figure 14 :** Stations de prélèvement au niveau du port d'El Djamila.
- **Figure 15 :** Chromatogramme de la station 1
- **Figure 16 :** Chromatogramme de la station 2.
- **Figure 17 :** Chromatogramme de la station 3.
- **Figure 18 :** Chromatogramme de la station 4.
- **Figure 19 :** Chromatogramme de la station 5.
- **Figure 20 :** Chromatogramme du mélange d'alcanes.

Annex

Tableaux des pics des chromatogrammes et leurs temps de rétentions (t_r , min).

Station 1

Station2

Station 3

Station 4

Station 5

Peak#	Ret.Time	Peak#	Ret.Time	Peak#	Ret.Time	Peak#	Ret.Time	Peak#	Ret.Time
1	3,308	1	2,400	1	3,010	1	3,317	1	3,342
2	3,393	2	3,232	2	3,261	2	3,401	2	3,434
3	3,537	3	3,299	3	3,359	3	3,457	3	3,518
4	3,574	4	4,212	4	3,481	4	3,539	4	3,582
5	3,613	5	4,943	5	3,528	5	3,576	5	3,651
6	3,676	6	4,989	6	3,583	6	3,615	6	3,738
7	3,723	7	5,645	7	3,640	7	3,659	7	3,793
8	3,911	8	6,680	8	3,697	8	3,966	8	3,874
9	4,004	9	9,217	9	3,755	9	4,068	9	3,987
10	4,104	10	10,219	10	3,881	10	4,181	10	4,102
11	4,217	11	10,628	11	3,971	11	4,219	11	4,144
12	4,256	12	15,048	12	4,072	12	4,255	12	4,179
13	4,291	13	15,534	13	4,184	13	4,427	13	4,348
14	4,463	14	38,546	14	4,225	14	4,819	14	4,893
15	4,851	15	39,427	15	4,258	15	5,103	15	4,939
16	4,979	16	43,600	16	4,431	16	5,374	16	5,033
17	5,025	17	48,266	17	4,821	17	5,785	17	5,321
18	5,136	18	51,591	18	4,952	18	5,974	18	5,438
19	5,405	19	57,328	19	4,998	19	6,763	19	5,572
20	5,523	20	58,593	20	5,105	20	8,953	20	5,722
21	5,655	21	72,425	21	5,376	21	9,280	21	5,927
22	5,817	22	79,820	22	5,494	22	9,432	22	6,724
23	5,899	23	82,020	23	5,626	23	10,272	23	9,246
24	6,002			24	5,784	24	10,668	24	10,650
25	6,146			25	5,973	25	15,033	25	15,030
26	6,790			26	6,117	26	15,529	26	15,531
27	8,978			27	6,762	27	38,544	27	38,543
28	9,297			28	6,935	28	40,307	28	38,781
29	9,371			29	7,911	29	43,622	29	43,621
30	9,456			30	8,948	30	43,863	30	51,574
31	10,293			31	9,153	31	47,817	31	58,575
32	10,689			32	9,276	32	51,573	32	72,410
33	15,056			33	9,433	33	55,159		
34	15,552			34	10,164	34	57,320		
35	38,258			35	10,265	35	58,577		
36	38,555			36	10,665	36	65,263		
37	39,719			37	13,114	37	69,008		
38	43,520			38	13,509	38	71,168		
39	43,611			39	13,575	39	82,259		
40	48,239			40	13,846	40	95,082		
41	48,608			41	15,084				
42	57,330			42	15,530				
43	58,606			43	16,547				
44	65,016			44	20,853				
45	70,926			45	25,813				
46	72,437			46	38,545				
47	77,786			47	43,622				
				48	43,858				
				49	57,324				
				50	58,585				
				51	64,992				
				52	72,427				

