

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Blida 1



Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés
Mémoire de Fin D'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master Académique
Filière : Génie des Procédés
Spécialité : Génie des Polymères

Thème

**Élaboration d'une membrane polymérique
renforcée par le graphène fonctionnalisé et étude
des performances dans le traitement des huiles
usagées**

Présenté par :

KARASANE TAMANI MOUNA

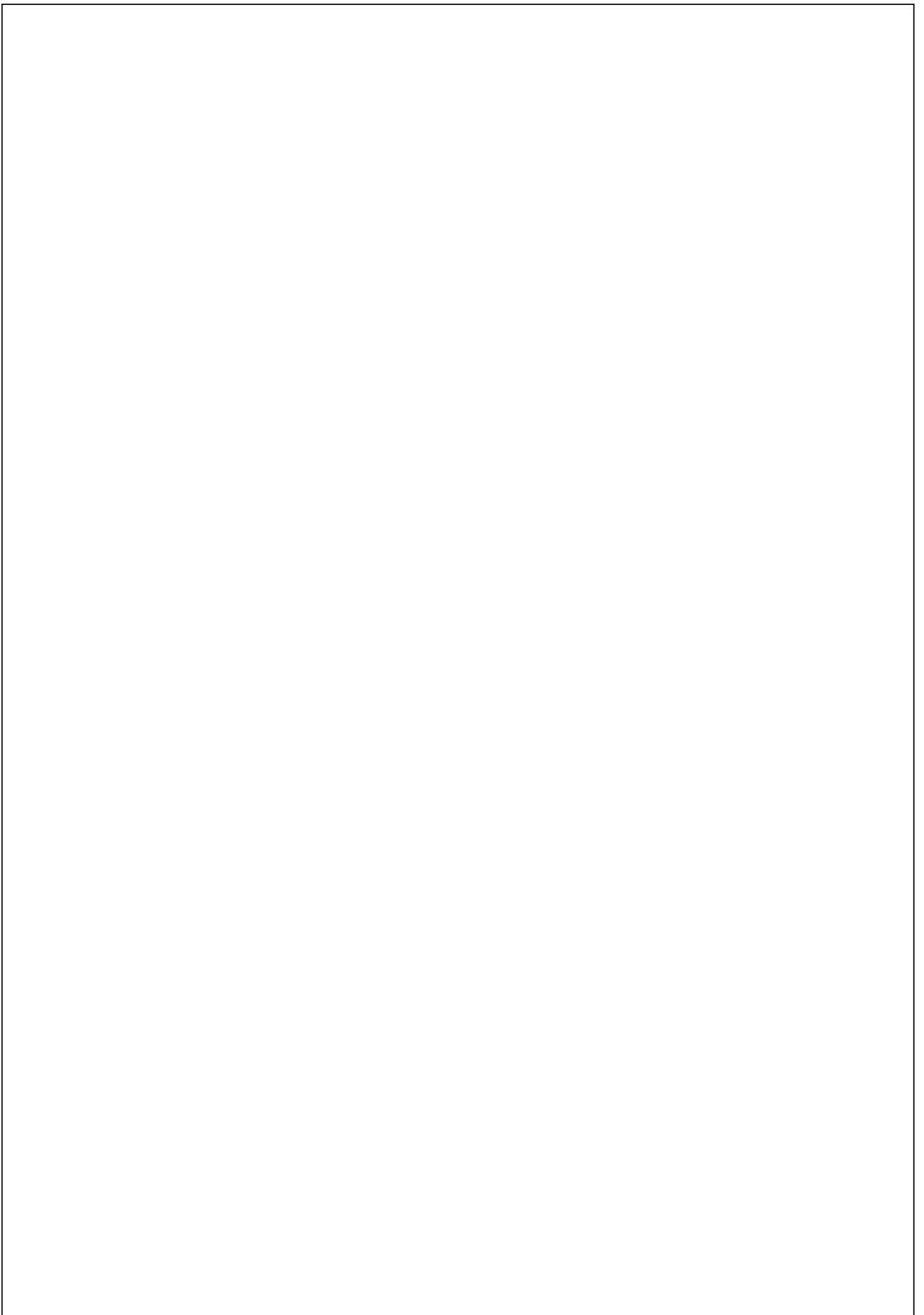
BOUSNINA YOUSRA

Proposé et Dirigé par

Dr. L. Oumert (SADEG/Sonelgaz)

Pr. A. Hadj-Ziane (Université de Blida)

2021/2022



Remerciements

En préambule à ce à ALLAH qui nous a donné la patience et le courage durant ces années d'études.

Ce travail a été réalisé au laboratoire SADEG/Sonelgaz et le laboratoire de Génie chimique de l'université de Blida 1 sous la direction respective de Madame Oumert et Pr. A. Hadj-Ziane, Nous rendons grâce au département de Génie des Procédés de l'Université de Blida.

Nous tenons à remercier particulièrement Madame L. Oumert chef d'unité (SADEG) de nous avoir accueilli au sein de son laboratoire et Madame Pr. A. Hadj-Ziane qui a toujours été à notre écoute et disponibles tout au long de ce travail.

Nos remerciements également Madame H. Djellab pour l'inspiration, l'aide, le temps et les déplacements pendant toute la durée de cette recherche.

Nous remercions également tout le personnel du laboratoire SADEG et particulièrement Madame Samira qui nous a apporté aide jusqu'à la fin de ce stage.

Nous sommes très honorés du jury qui a bien voulu accepter de juger ce modeste travail. Qu'ils trouvent ici le témoignage de notre reconnaissance et gratitude

A nos enseignants de l'université de SAAD DAHLEB BLIDA1 :

Votre enseignement fut pour nous des plus enrichissants. Que ce travail soit l'occasion de vous exprimer notre grand respect.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui nous ont communiqué leur savoir, leur savoir-faire et leur savoir être.

Dédicaces

Je remercie mon âme d'avoir gardé l'espoir et continuer jusqu'ou bout, je remercie toute ma famille de m'avoir soutenu et m'encourager, merci chère père et mère de m'avoir donné tout dans ce grand monde, à ma moitié mon idole chère sœur. Mes collègues et amis qui ont été là pour me redonner le sourire au visage.

TAMANI

Dédicaces

A la mémoire de mon très cher père,

Ce travail est dédié à mon très cher père décédé trop tôt, qui a sacrifié sa vie pour nous et qui m'a toujours motivé et encouragé dans mes études, que Dieu te bénisse papa.

À ma chère mère,

Je vous remercie pour tout le soutien et l'amour que vous me portez, ce travail soit L'exaucement de vos vœux tant formulés, le fruit de vos innombrables sacrifices, puisse

Dieu, vous accorder santé, bonheur et longue vie.

A mes deux frères, pour leurs appuis et leurs encouragements, merci d'être toujours là pour moi.

YOUSRA

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تطوير أغشية أسيتات السليلوز البوليمرية معززة بالجرافين الخام والمؤكسد وإثبات أدائها في عملية ترشيح وتنقية الزيوت المستعملة، سمح تفاعل الأكسدة عن طريق انقلاب الطور بطريقة هامر بتفعيل . أظهر تطبيق الأغشية لترشيح الزيوت المستعملة FTIR الجرافين، وهي نتيجة أكدتها التحليلات الطيفية مثل للمحولات أن دمج الجرافين في الحالة الخام وفي الحالة المؤكسدة في مصفوفة البوليمر قد سمح بتحسين كفاءة الإزالة. وهذا، بالنسبة لـ 0.2% من الجرافين حيث يكون معدل الحموضة هو 34.56% مقابل 26.36% للجرافين المؤكسد. يجدر للإشارة أنه بالنسبة للغشاء السليلوز، تم تقييم معدل الاختزال الحمضي بنسبة 9%. بالنسبة لمؤشر اللون، فإن الأغشية المتقنة ليست فعالة جداً. لم يتجاوز معدل تقليل اللون 15% عند 0.6% في الجرافين المؤكسد مقابل 8% عند 0.2% جرافين. تم تأكيد هذه النتائج من خلال تحليل الزيت المتبقي بواسطة قبل وبعد العلاج بالأشعة تحت الحمراء.

الكلمات المفتاحية: الغشاء، الجرافين، الأكسدة، نفايات الزيوت، المحولات، مؤشر اللون، مؤشر الحمض.

ABSTRACT

The objective of this work is the development and elaboration of polymeric cellulose acetate membranes reinforced with raw and oxidized graphene and the demonstration of their performance in the process of filtration and purification of used oils,

The oxidation reaction by phase the Hummer process allowed the functionalization of graphene, a result confirmed by spectroscopic analyses such as FTIR.

The application of membranes for the filtration of used oils for transformers has shown that the incorporation of graphene in the raw state and in the oxidized state in the polymer matrix has allowed the improvement of the elimination efficiency. Thus, for 0.2 G of graphene, an acidity elimination rate is 34.56% against 26.36% for oxidized graphene. Note that for a cellulosic membrane, the acid reduction rate was evaluated at 9%. For the color index, elaborate membranes are not very efficient. The color reduction rate did not exceed 15% at 0.6% in grapheme oxide against 8% at 0.2% in grapheme reinforcement. These results were confirmed by analysis of the residual oil by FTIR before and after treatment.

Keywords: membrane, graphene, oxidation, waste oil, transformer, color index, acid index

Résumé

L'objectif de ce travail est le développement et l'élaboration des membranes polymériques en acétate de cellulose renforcées par le graphène brut et oxydé, et la mise en évidence de leur performance dans le processus de filtration et purification des huiles usagées.

La réaction d'oxydation par méthode de Hummers a permis de la fonctionnalisation du graphène, résultat confirmé par les analyses spectroscopiques telles que le FTIR.

L'application des membranes pour la filtration des huiles usagées pour transformateurs a montré que l'incorporation du graphène à l'état brut et à l'état oxydé dans la matrice polymère a permis l'amélioration du rendement d'élimination. C'est ainsi que pour 0.2% G en graphène, un taux d'élimination de l'acidité est de 34.56 % contre 26.36 % pour le graphène oxydé. Notons que pour une membrane cellulosique, le taux de réduction des acides a été évalué à 9%. Pour l'indice de couleur, les membranes élaborées ne sont pas très efficaces. Le taux de réduction de la couleur n'a pas dépassé les 15% à 0.6% en oxyde de graphène contre 8% à 0.2% en graphène renfort. Ces résultats ont été confirmés par analyse de l'huile résiduelle par FTIR avant et après traitement.

Mots clés : membrane, graphène, oxydation, huile usagée, transformateur, indice de couleur, indice d'acide.

Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Résumé	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	1
Chapitre I.....	3
Méthodes de régénérations d’huile usagée	3
I.1. Introduction	3
I.2. Définition d’huile minérale	3
I.3. Propriétés des huiles diélectriques.....	4
I.3.1. Propriété électrique	4
I.3.2. Propriétés physiques.....	5
I.3.3. Propriétés chimiques	5
I.4. Le vieillissement dès l’huile isolant.....	5
I.5. Description du procédé de régénération	7
I.5.1. Principe de régénération d’huiles usagées	7
I.5.2. Les différents procédés de régénération des huiles isolantes usagées	8
I.6. Conclusion	10
Chapitre II.....	12
La technique membranaire.....	12
II.1. Introduction.....	12
II.2. Définition de la membrane	13
II.3. Historique des techniques et présentation du principe général	14
II.4. Classification des membranes	14
II.4.1 Les membranes minérales (inorganique).....	14
II.4.2. Les membranes organiques	14
II.5. La structure de la membrane	16
II.5.1. La microfiltration	16
II.5.2. L’ultrafiltration	16
II.5.3. La nanofiltration	16
II.5.4. L’osmose inverse	16

II.6. Caractérisations des membranes	17
II.6.1. Taille des pores	18
II.6.2. Seuil de coupure	18
II.6.3. La sélectivité	18
II.7. Filtration d'huile usagée	18
II.8. Membrane acétate de cellulose	19
II.9. Formation des membranes par inversion des phases	19
II.9.1. Technique d'inversion de phase	19
II.10. Conclusion	21
Chapitre III	23
Le graphène et ses dérivés.....	23
III.1. Introduction	23
III.2. Définition de graphène	23
III.3. Structure de graphène.....	24
III.4. Généralités sur le graphène et ses dérivés.....	24
III.4.1. La synthèse de l'oxyde de graphène.....	24
III.4.2. La structure d'oxyde de graphène.....	26
III.4.3. Propriétés de l'oxyde de graphène.....	27
III.4.4. Applications de l'oxyde de graphène.....	28
III.5. Conclusion.....	29
Chapitre IV :	31
MATERIEL ET METHODES	31
IV.1. Objectif de l'étude.....	31
IV.2. Produits utilisés	31
IV.3. Oxydation de graphène.....	32
IV.3.1. Mode opératoire de l'oxydation de graphène	32
IV.4. Préparation de la membrane.....	34
IV.4.1. Application des membranes dans la filtration des huiles usagées.....	37
IV.5. Caractérisation.....	37
IV.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	37
IV.5.2. L'indice d'acidité	38
IV.5.3. L'aspect et la couleur	38
IV.5.4. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :.....	39
IV.6. Conclusion	39
Chapitre V :.....	43
Résultats et discussion	43

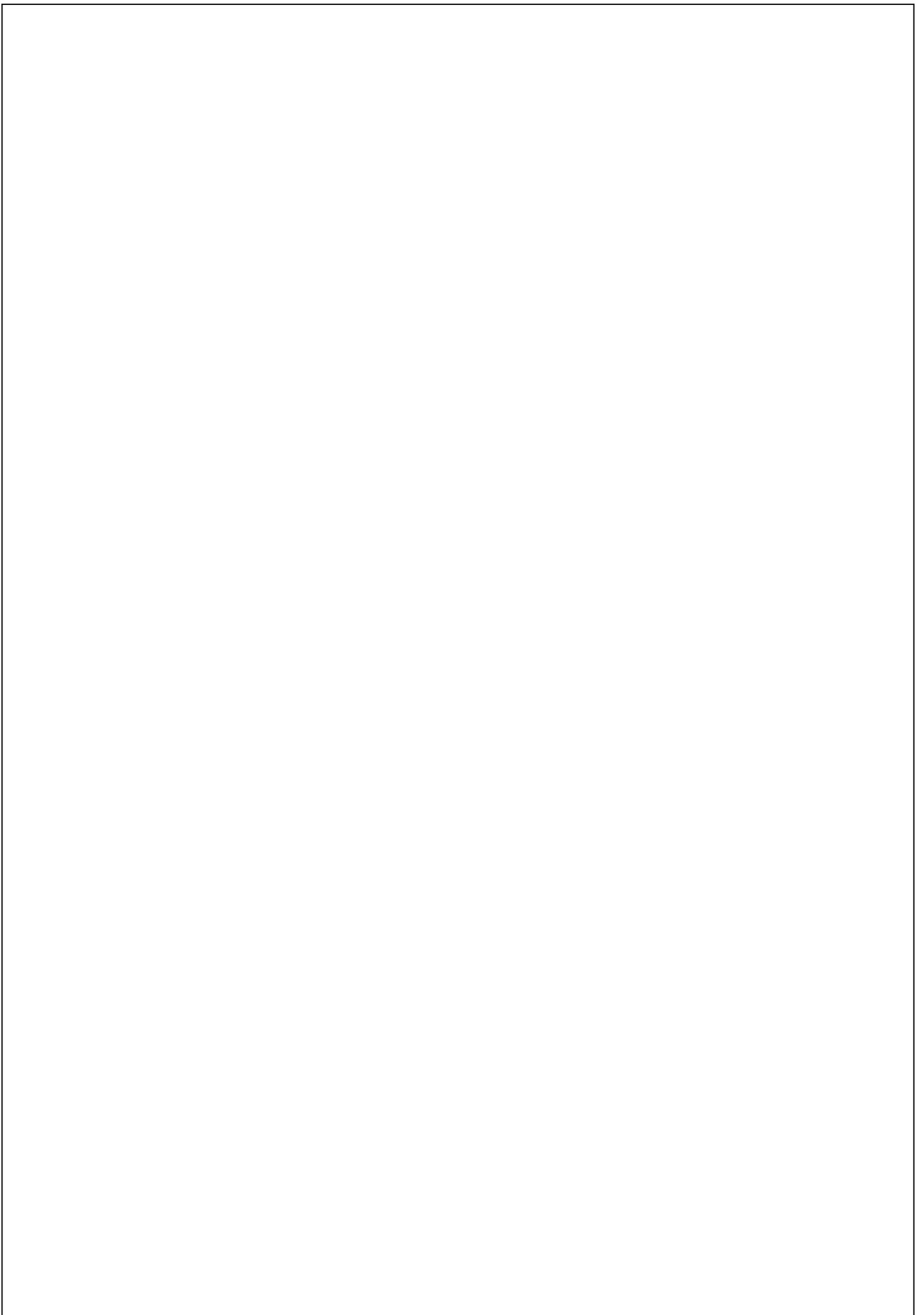
V.1. Objectif de l'étude	43
V.2. Caractérisation de la membrane	43
V.2.1 Aspect et texture de la membrane	43
V.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	44
V.3. Caractérisations de l'huile	44
V.3.1. Pourcentage d'élimination des polluantes (%IP)	45
V.3.2. Indice d'acidité	45
V.3.3. Indice de couleur	47
V.4. Analyse par spectroscopie infra-rouge	49
V.5. Conclusion	52
Conclusion générale	56
Références	38

Liste des figures

Figure 1 : Processus de raffinage des huiles brutes	3
Figure 2 : station de déshydratation.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure 3 : station de centrifugation.....	Erreur ! Signet non défini.
Figure 4: Procédé de séparation membranaire	13
Figure 5 : membrane acétate de cellulose	15
Figure 6 : Schéma illustrant le processus de précipitation par immersion. P, polymère ; S, le solvant ; NS, le non-solvant.	21
Figure 7 représentation des trois méthodes de Hummers (HGO, IGO, HGO ⁺) pour récupération de Graphène oxydés (GO).	26
Figure 8: Structures plane du graphène en nid d'abeille et de l'oxyde de graphène (GO).	27
Figure 9 : mélange des acides.....	33
Figure 10: filtration de la solution de graphène	34
Figure 11 le graphène oxydé après le broyé.	34
Figure 12 la solution AC/Acétone	35
Figure 13 : Formation des bulles de gaz.....	36
Figure 14: film membranaire AC/GO	36
Figure 15. Les membranes AC (0%) G, AC/ (0.1%) G, AC/ (0.2%) G, AC/ (0.6%) G et	37
Figure 16: Film AC	43
Figure 17: Micrographes de la membrane AC à un agrandissement (x3000) à gauche et x12000 (à droite).....	44
Figure 18: histogrammes représente % l'indice d'acidité par rapport aux (0%, 0.1%, 0.2%, 0.6%, 1%) de graphène et graphène oxydé.	46
Figure 19: indice d'acidité par rapport aux (0%, 0.1%, 0.2%, 0.6%, 1%) de graphène et graphène oxydé.....	47
Figure 20:Indice de couleur par rapport aux différents pourcentages de (G) (GO).	48
Figure 21:Pourcentages d'indice de couleur par rapport aux (%) G et (%) GO.	48
Figure 22 : La couleur par rapport au (%) G.	49
Figure 23 : La couleur par rapport au (%) GO.	49
Figure 24: Spectres FTIR de G et OG.	50
Figure 25:les spectres IR de la membrane AC/0% (G), AC/ 0.1% (G), AC/ 0.2% (G), AC/ 0.6% (G) et AC/ 1%(G).....	51
Figure 26: : les spectres IR de la membrane AC/0% (GO), AC/ 0.1% (GO), AC/ 0.2% (GO), AC/ 0.6% (GO) et AC/ 1%(GO).	51
Figure 27: les spectres IR de la membrane AC/ 0.2% (G), AC/ 0.6% (GO), huile usagée	52

Liste des tableaux

Tableau 1 les avantages et les inconvénients de la membrane AC.	15
Tableau 2 : les procédés de filtration.....	16
Tableau 3: Propriétés de la membrane AC	19
Tableau 4: Produits utilisés	31
Tableau 5: propriétés d'huile minérale neuve et l'huile minérale usagée.....	44
Tableau 6: Indice d'acidité par rapport aux différents pourcentages de (G) (GO).	45



Liste des abréviations

CP : tendance paraffinique

CN : tendance naphénique

CA : tendance aromatique

MF : microfiltration

UF : ultrafiltration

NF : nanofiltration

RO : l'osmose inverse

IFT : tension interfaciale

TAN : indice d'acidité total

G : graphène

OG : oxyde de graphène

AC : acétate de cellulose

MEB : microscope électronique à balayage

FT-IR : Infra rouge a transformé de fourrier

Introduction générale

Les procédés membranaires sont des technologies de séparation de plus en plus utilisées dans les industries depuis les années 70. Grâce au développement des matériaux et des techniques de mise en œuvre des membranes, on les retrouve dans plusieurs secteurs industriels notamment les industries chimiques, pharmaceutiques, agroalimentaires, textile, production d'eau potable, traitement des eaux usées, etc.

Les procédés membranaires sont intéressants car ils présentent un triple avantage vis-à-vis des technologies conventionnelles concurrentes (distillation, séparation, extraction...). En effet, ils sont particulièrement économes en énergie, plus efficaces et facilement adaptables.[1]

C'est dans ce contexte précis que s'inscrit l'objectif de ce présent travail qui consiste en l'élaboration de membranes de filtration à base de polymères naturels ; il s'agit de cellulose renforcée par des nanoparticules de graphène.

En effet, le graphène est réputé comme étant le matériau du futur et pour ses propriétés et ses caractéristiques exceptionnelles [2]. C'est le matériau ayant la plus grande mobilité électrique à température ambiante. Il est également très flexible, extrêmement solide et c'est un excellent conducteur thermique. Ces propriétés confèrent au graphène un potentiel incroyable pour de nombreuses applications dans les domaines de l'électronique, des matériaux composites, du stockage d'énergie, etc.[3]

Un deuxième objectif visé dans cette présente étude est de tester l'efficacité de ces membranes dans les procédés de filtration des huiles usagées des transformateurs.

Tout au long de leur utilisation, les huiles isolantes peuvent être soumises à plusieurs contraintes : électrique, thermique, chimique etc., et en fonction du temps, leurs propriétés peuvent progressivement se dégrader. Ce phénomène de dégradation est connu sous le nom de vieillissement. Il est causé essentiellement par la présence d'oxygène et d'humidité, l'augmentation de la température et l'effet du champ électrique et des inhomogénéités locales (gaz, humidité, particules), pouvant être le siège de micro-décharges qui décomposent l'huile en générant des gaz. [4]

Naturellement, l'oxygène entraîne l'oxydation de l'huile qui résulte de la formation de toutes sortes de substances indésirables, telles que les acides et les oxydes, aussi bien que les hydrocarbures volatils. Lorsque l'huile est saturée, les impuretés ne peuvent pas se dissoudre davantage dans cette huile et se déposent sur le papier imprégné d'huile et sur l'enroulement du transformateur. Le changement de ce liquide est alors obligatoire. Le remplacement de l'huile implique des différentes dépenses, à partir de l'achat de la nouvelle huile jusqu'au problème de transportation et d'élimination de la vieille huile. Il faut aussi considérer les problèmes d'environnement : l'huile de transformateur usée contient des substances dangereuses pour l'environnement et demande une méthode d'élimination spéciale. À part ça, les ressources pétrolières naturelles ne sont pas illimitées et il est logique de les conserver le plus longtemps possible. [5]

Dans ce travail, nous avons contribué au traitement des huiles usagées par filtration en utilisant une membrane polymérique renforcée par le graphène fonctionnalisé

Ce manuscrit comporte cinq chapitres comme suit :

Le premier chapitre de manière générale la purification de l'huile usagée, les principes de régénération et les différents procédés. Le deuxième chapitre décrit la technique de synthèse des membranes, quant au troisième chapitre, on donne des notions générales sur le graphène (propriétés, applications, synthèses et fonctionnalisation). Le quatrième chapitre constitue la partie pratique de notre travail, il présente le matériel et méthodes utilisés dans la partie expérimentale de cette étude. En plus les différentes techniques expérimentales utilisées lors des expériences que nous avons réalisées.

Enfin, dans le chapitre cinq, nous présentons les résultats et discussion

Enfin ce mémoire sera achevé par une conclusion générale qui résume les principaux résultats avec les perspectives pour la continuation dans cet axe de recherche.

Chapitre I

Méthodes de régénérations d'huile usagée

I.1. Introduction

Les huiles minérales sont utilisées comme isolants dans les équipements électriques depuis plus d'un siècle. Mis à part les transformateurs de distribution, lesquels sont soumis à des contraintes de fonctionnement particulières, les transformateurs immergés sont généralement remplis d'huile minérale.[6]

La réutilisation de ces huiles après la régénération conduit à éliminer les problèmes environnementaux et économiques, des procédés physiques et chimiques de régénération implique l'élimination des sous-produits indésirables tels que les composants acides, l'eau et autres polluants issus de la dégradation des différents constituants du transformateur.[6]

Ce chapitre présente de manière générale l'isolation liquide utilisée. Les différents mécanismes de vieillissement et de dégradation associés à isolation d'huile minérale étudiés afin d'identifier les causes de défaillances dans les transformateurs, présenter la régénération de cette huile usagée par différentes méthodes.

I.2. Définition d'huile minérale

Les huiles minérales sont des produits à base de pétrole généralement constitués d'hydrocarbures de type naphthalénique, aromatique, et paraffinique. Ces produits sont plus inertes que les huiles végétales car leur degré d'insaturation est généralement plus faible et leur biodégradation s'avère plus difficile.[7]

Les huiles de base électrotechnique répondent à trois classes de tendances chimiques obtenues à partir du raffinage du pétrole brut de diverses origines :

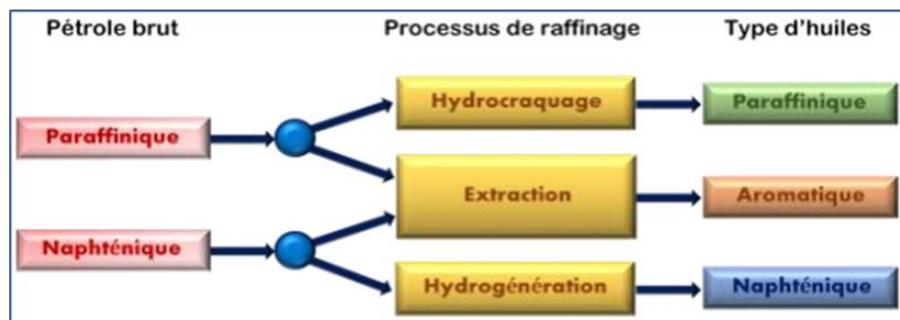


Figure 1 : Processus de raffinage des huiles brutes.

- La tendance paraffinique (C_p) : les molécules de ce groupe sont aussi connues sous le nom d'hydrocarbure, ces hydrocarbures sont des molécules complexes à structure saturés en chaîne droite ou alcane, qui peuvent être linéaire ou ramifier et dont la formule générale est C_nH_{2n+2} , et ont de mauvaises propriétés d'écoulements aux basses températures. [8]
- La tendance naphtéinique (C_n) : les molécules de ce groupe sont également connues sous le nom d'hydrocarbures saturés cycliques ou cyclo-alcane. Elles correspondent à des chaînes carbonées fermées de formule générale C_nH_{2n} . La structure paraffinique et naphtéinique ont une influence prépondérante sur la densité, la viscosité et le comportement à basse température (point d'écoulement, point de trouble).[9]
- La tendance aromatique (C_a) : la formule générale de ce groupe qui est totalement différent des deux précédents est C_nH_{2n-6} et les molécules sont des composés cycliques et sont aussi appelées hydrocarbures insaturés. Elles jouent un rôle très important dans les propriétés de l'huile en leur permettant d'avoir une bonne tenue à l'oxydation (production de phénols qui détruisent des radicaux), et permettent aussi à l'huile d'avoir de forte capacité d'absorption des gaz. [10]

L'obtention d'une huile finie apte à répondre aux exigences des diverses contraintes d'utilisation, fait appel à l'usage d'un certain nombre d'additifs.[11]

Ces isolants se carbonisent à une température peu élevée, d'où la nécessité de bien surveiller les caractéristiques isolantes afin de réduire les risques. Elle s'effectue par extrapolation des caractéristiques de l'huile.[12]

I.3. Propriétés des huiles diélectriques

I.3.1. Propriété électrique

a. Conductivité et résistance :

L'huile isolant doit conduire le moindre possible de courant électrique lorsqu'une tension lui est appliquée, c'est à dire l'huile isolant en service à une grande résistivité électrique contrairement à la conductivité. Plus la résistivité est fort plus le fluide n'est pas conductible.

b. Facteur de dissipation $\tan\delta$ (facteur de pertes diélectriques) :

La dégradation d'une isolation électrique se traduit par une augmentation des fuites diélectriques, représentées par le facteur de dissipation diélectrique ou le tangent delta ($\tan\delta$).[10].La mesure du facteur de dissipation diélectrique est un moyen approprié pour évaluer la qualité d'une isolation.

I.3.2. Propriétés physiques

a. Point d'éclair (inflammabilité)

Le chauffage progressif d'un liquide provoque le dégagement de vapeurs, dès que la concentration de ces vapeurs dans l'atmosphère surmontant le liquide devient suffisante pour former un mélange inflammable, elles brûlent à l'approche d'une flamme.

b. Viscosité et point d'écoulement

La viscosité est une propriété importante de fluides, elle décrit la résistance des liquides à l'écoulement. La température est un facteur important, d'autant plus important que la viscosité varie facilement avec la température. On a la viscosité dynamique et la viscosité cinématique.

Une faible viscosité et un bon point d'écoulement pour assurer la circulation de l'huile isolant. [13]

I.3.3. Propriétés chimiques

a. L'acidité ou indice de neutralisation

Permet de détecter la présence de composés acides produits par l'oxydation de l'huile. La détermination de l'acidité a une grande importance. Elle permet de suivre l'altération de l'huile, de donner une idée claire sur son degré d'oxydation et de décider du moment où elle doit être mise hors service.

b. Teneur en eau

Ce paramètre permet de déterminer s'il y a condensation ou infiltration d'eau à l'intérieur du transformateur, il est très important car la d'eau conduit à une de la capacité diélectrique de l'huile. La présence d'humidité dans l'eau permet aussi de déterminer la quantité d'eau dans la cellulose ce qui provoque le vieillissement prématuré de cette dernière.[11]

I.4. Le vieillissement de l'huile isolant

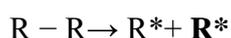
Les huiles isolantes en service subissent des changements irréversibles de leurs propriétés physicochimiques dus à un ensemble de processus réactionnels déterminants pour leur durée de vie. Ces processus entraînent le vieillissement de ces huiles. L'action simultanée de l'oxygène et du champ électrique en présence de métaux (catalyseurs métalliques) conduit au vieillissement. Le phénomène d'oxydation est le facteur le plus destructeur. L'oxygène présent dans l'huile provient non seulement de l'extérieur de la cuve, mais aussi de la dégradation thermique du papier cellulose. Il réagit avec des hydrocarbures pour former des oxydes qui constituent un des facteurs de vieillissement de l'huile. En présence d'oxygène, il

se produit une oxydation qui comporte un certain nombre d'étapes (initiation, propagation, terminaison).

La réaction d'oxydation montre trois étapes distinctes : amorçage, la propagation et la terminaison.

➤ **Amorçage :**

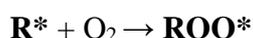
La formation des premiers radicaux libres nécessitant une énergie d'activation importante d'origine de la chaleur, la lumière UV ou l'effort de cisaillement mécanique des molécules d'hydrocarbures.



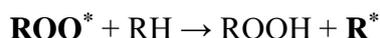
➤ **Propagation de la réaction en chaîne :**

On a deux étapes ;

La première étape besoin d'une faible énergie d'activation conduit à la formation d'un radical pyroxyde ROO*.



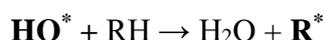
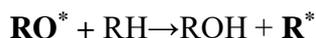
La deuxième étape consiste la combinaison du radical pyroxyde ROO* avec une molécule d'hydrocarbures RH pour donner hydro-péroxyde ROOH et un autre radical alkyle R*.



- Formation des radicaux : l'élément ROOH est un élément initiateur, subit une **scission** O-O avec formation de deux radicaux libres alcoxyde RO* et l'hydroxyle HO*.

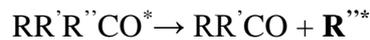


Les radicaux libres RO* et HO* vont réagir avec des hydrocarbures pour former un alcool ROH et l'eau avec formation de deux radicaux R*.



- Formation d'un aldéhyde ou d'une cétone : les radicaux R* conclure de nouvelles réactions en chaînes, qui ont pour l'effet d'accélérer encore l'oxydation, d'où le caractère autocatalytique de l'oxydation.





➤ **Terminaison de la réaction radicalaire en chaîne :**



L'action de tous ces produits d'oxydation entraîne la formation de boue. Sous l'influence du champ électromagnétique cette boue est attirée dans les enroulements et contribue à obstruer les conduits (canaux) horizontaux et verticaux de circulation de l'huile. Ce phénomène affecte le coefficient de transfert de chaleur entre les enroulements et l'huile. Le système de refroidissement perd ainsi son efficacité et l'élévation de la température qui en résulte accélère l'oxydation et la dégradation du papier isolant. [15]

I.5. Description du procédé de régénération

La régénération correspond à un processus qui, grâce à des moyens chimiques et des absorbants, élimine les contaminants et produits acides et colloïdaux entraînant la détérioration de l'huile afin d'obtenir une huile aux caractéristiques similaires à celles d'un produit neuf. [16]

I.5.1. Principe de régénération d'huiles usagées

La récupération et la régénération des huiles isolants est la restauration des caractéristiques du liquide isolant usagée par l'élimination des contaminants, des produits de dégradation tels que les matériaux polaires, les acides ou colloïdaux des liquides isolants usagés. [17]

Les conditions de récupération est différent de celles du reconditionnement, car ce dernier est un procédé mécanique sans avoir recours à une réaction chimique. Les recommandations et essais de la norme visent également à fournir l'estimation de la fiabilité en continue de l'huile en service dans l'équipement et des conseils pour le reconditionnement de cette l'huile par des moyens mécaniques. Ces évaluations suggèrent à leur tour des seuils minimaux des propriétés du liquide isolant pour restauration ou régénération. C'est la meilleure méthode pour surmonter les problèmes d'environnement. Elle peut aider aussi à éliminer les

contaminants présents dans les vieux transformateurs, tels que l'eau et les boues, sans modifier la naturalité de l'huile elle-même. Par la suite, il peut améliorer la résistance diélectrique, tension interfaciale (IFT) et indice d'acide total (TAN).[5]

I.5.2. Les différents procédés de régénération des huiles isolantes usagées

a. La déshydratation sous vide

La déshydratation permet de la séparation des eaux cumulées libres en suspension dans l'huile oxydée après vieillissement par chauffage de l'huile à une température entre 60 et 70 C°,[10]en pulvérisant l'huile à travers une buse dans une chambre à vide.



Figure 2 : Station de déshydratation

b. Filtre presse

Les filtres-presses permettent la filtration sous pression de suspensions pour séparer les phases liquides et solides[18]. Composés de plateaux recouverts de toiles filtrantes, ils déterminent un volume étanche dans lequel est injecté le produit à filtrer sous pression.[18] Toutes les grosses particules et les boues sont retenues à ce niveau.

c. La centrifugation

Ce système permet de travailler en mode continu dans une enceinte close et compacte, réduisant ainsi les inconvénients associés aux odeurs des boues. La centrifugation est

performante pour la séparation des solides de plusieurs types de boues et ne nécessite qu'une surveillance réduite. En général, la centrifugeuse peut supporter une concentration de contamination beaucoup plus grande que la plupart des autres moyens. Habituellement utilisé pour le nettoyage en vrac de l'huile contaminée. La centrifugeuse ne peut pas éliminer l'eau dissoute ou le carbone finement divisée, ainsi l'huile sortant de la centrifugeuse peut être saturée d'eau à la température et à l'humidité relative de l'opération. La centrifugeuse n'est pas conçue pour traiter l'huile chimiquement. Dans les procédés de récupération d'huile, la centrifugeuse ou le séparateur de filtre peut être utilisé conjointement avec d'autres systèmes et équipement de récupération.[5]

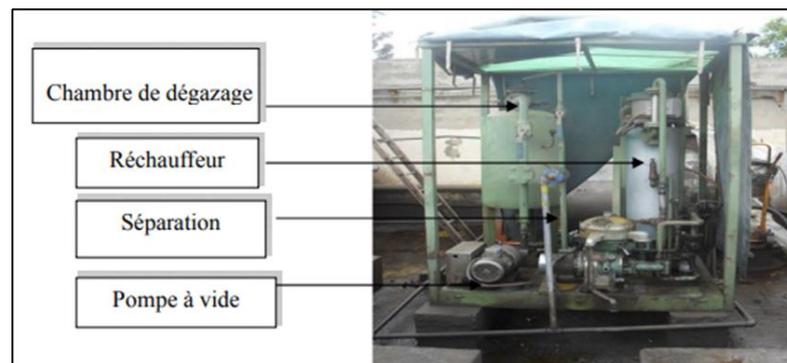


Figure 3 : Station de centrifugation

d. Adsorption

On parle d'adsorption lorsqu'il y a une simple fixation des molécules sur la surface d'un solide. Le corps qui s'adsorbe à la surface est appelé adsorbat, par contre, le support est nommé substrat ou adsorbant. L'adsorption est un processus par lequel une substance attire et retient l'autre substance avec ténacité à sa surface.

La plupart des contaminants présents dans le pétrole, y compris l'eau, sont de nature polaire et sont donc facilement adsorbés. Plusieurs types de matériaux sont facilement disponibles comme adsorbants, tels que la terre à foulon, l'attapulгите, l'alumine activée et des tamis moléculaires. La méthode consiste à l'élimination des contaminants polaires solubles et insoluble par combinaison de deux types de traitement (traitement physique et chimique). Une stratégie reconnue actuellement comme la plus efficace et la plus rentable comme méthode de traitement d'huile diélectrique pour transformateur. [5]

Terre de foulon : Le terme terre de foulon tel qu'il est utilisé aujourd'hui fait référence à une classe d'argiles absorbantes naturelles, plutôt qu'à une classe spécifique. Très satisfaisante pour la purification des huiles de transformateur car elle a la capacité de neutraliser les acides, adsorber les composés polaires et se décolorer en une huile transparente.

Les particules de la terre de foulon présentent une grande affinité pour l'eau qui s'exprime d'une part par la quantité d'eau qu'est susceptible de retenir l'argile et d'autre part par l'énergie avec laquelle cette eau est retenue. [5]

e. Technique membranaire

Les procédés de séparation membranaire représentent une technologie en constante évolution du fait de la variabilité des domaines d'application ainsi que le développement de nouveaux matériaux filtrant. L'amélioration de la compréhension des phénomènes de transport dans les membranes et la synthèse de nouveaux matériaux filtrants ont fait l'objet de nombreuses recherches durant les deux dernières décennies.[19]Les procédés membranaires vont permettre de concentrer, purifier ou fractionner une solution en contrôlant et en orientant les échanges de matière à travers la barrière sélective que constitue la membrane. Elle est basée sur le passage plus ou moins aisé d'une espèce en solution à travers une membrane sous l'effet d'une force motrice. Cette dernière est appliquée de part et d'autre des parois de la membrane et entraîne un déplacement du solvant et/ou des espèces en solution à travers la couche filtrante.

Il existe une grande diversité de membrane qui différencient les unes des autres par leur nature, leur structure et leur géométrie. Les caractéristiques chimiques et structurales de ces matériaux leur confèrent des performances de séparation clairement identifiées les rendant ainsi aptes à réaliser des séparations spécifiques dans divers secteurs de l'industrie.[20]

I.6. Conclusion

Dans ce chapitre est présentée l'huile usagée, les propriétés et le vieillissement d'huile usagée. Les principales méthodes de régénération des huiles usagées du transformateur.

Le recyclage des huiles minérales isolantes usagées peut être une alternative appropriée et économique à la combustion et à l'incinération. Différentes technologies et techniques ont été mises au point pour la purification et la régénération et qui doivent être développées

d'avantage par les entreprises industrielles pour des buts économiques. Ces méthodes sont les plus répandus. [5]

CHAPITRE II
LA TECHNIQUE MEMBRANAIRE

Chapitre II

La technique membranaire

II.1. Introduction

L'huile minérale isolante en service est soumise aux différentes contraintes, ce qui peut conduire à sa dégradation, et limite sévèrement ses principales fonctions. La formation des produits de vieillissements comme les acides est enregistrée en réduisant les propriétés électriques et l'efficacité de refroidissement de cette dernière.

Les acides à haut poids moléculaire ont une affinité plus faible pour la cellulose de papier que les acides de bas poids moléculaire en raison de la nature hydrophobe du groupe alkyle C_nH_{2n+1} . Par ailleurs les acides à bas poids moléculaire (jusqu'à 5 atomes de carbone) sont plus hydrophiles que les acides de haut poids moléculaire, qui ont une plus grande influence sur le taux de dégradation du papier par hydrolyse acide.

La technique de filtration membranaire peut présenter une alternative intéressante dans le traitement des huiles minérales. Ses avantages résident dans sa capacité à séparer sélectivement des espèces de petite taille électriquement chargées et/ou des espèces moléculaires neutres. [5]

Les procédés membranaires sont des technologies de séparation de plus en plus utilisées dans les industries depuis les années 70, grâce au développement des matériaux et des techniques de mise en œuvre des membranes. On les retrouve notamment dans différents secteurs industriels : industries chimiques, pharmaceutique, agroalimentaire, textile, production d'eau potable, traitement des eaux usées, etc. [19]

Il existe de nombreux procédés membranaires, basés sur différents principes ou mécanismes de séparation et des problèmes spécifiques peuvent couvrir la large gamme de tailles allant des particules aux molécules. Malgré ces diverses différences, tous les processus membranaires ont un point commun, la membrane.

II.2. Définition de la membrane

Une membrane est un matériau semi-perméable qui joue le rôle d'une barrière active ou passive au transfert de matières entre deux milieux. Le transfert sélectif au sein de la phase membranaire peut être produit par différentes forces correspondant à une variation d'un ou de plusieurs paramètres intensifs d'énergies entre les deux milieux séparant la membrane. Les forces de transfert recouvrent le gradient de pression, de concentration, d'activité ou de potentiel électrique.[21]

Le résultat d'une opération membranaire est la séparation du fluide à traiter en deux parties de concentrations différentes :

- Le retentât qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane.
- Le perméat, c'est le liquide qui a été filtré, en passant à travers une membrane.[21]

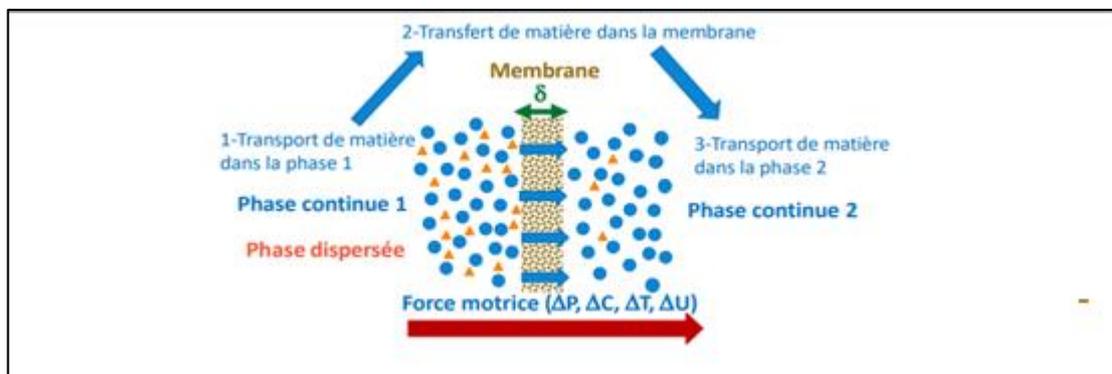


Figure 4: Procédé de séparation membranaire

Une membrane, ayant des dimensions latérales supérieures à son épaisseur, à travers laquelle une force motrice conduit un transfert ;

- Structure : barrière semi-perméable et sélective ou interface entre deux phases.
- Epaisseur : très faible (différence avec les filtres et lits).
- Transfert : transport d'un composé à travers la membrane.
- Force motrice : force ou énergie permettant le transfert d'un composé d'un côté à l'autre de la membrane.[22]

II.3. Historique des techniques et présentation du principe général

La perméabilité des membranes a été découverte dès le XVIII^e siècle. Cependant le développement industriel des techniques à membrane ne date que des années 1960 pour les dialyses et 1970 pour les techniques de solvo-transferts. On désigne par dialyse, l'opération consistant à faire traverser des membranes par un liquide, par diffusion afin d'en séparer les constituants. L'opération de solvo-transfert consiste, en revanche à faire traverser des membranes semi-perméables par un liquide, par convection forcée, afin d'épurer le solvant. [23]

II.4. Classification des membranes

Il existe selon la nature du matériau de la couche sélective, deux grandes catégories : les membranes organiques et les membranes minérales.

II.4.1 Les membranes minérales (inorganique)

Les membranes minérales sont mises en forme par frittage. Les matériaux utilisés sont composés de corps entièrement minéraux (matières céramiques, métal fritté, verre), d'alumine, d'oxyde de titane et d'oxyde de zirconium (zircone)[24]. Leur arrivée à parmi de travailler dans des conditions extrêmes de température et d'agression chimique [25]. Elles sont utilisées dans les procédés de filtration de MF, UF.[22]

Elles sont caractérisés par une excellente résistance chimique (tolérance aux pH extrêmes et compatibilité avec les solvants organiques), stabilité thermique (>300°C) et une durée de vie élevée [26]. Contrairement aux membranes organiques, elles sont disponibles uniquement sous forme tubulaire du fait de la rigidité du matériau. De plus, ce sont des membranes fragiles qui se cassent facilement et elles ont un coût dix fois supérieur au coût des membranes organiques.

II.4.2. Les membranes organiques

Généralement ce sont des membranes polymériques peu coûteuses (dérivés de la cellulose, polyamides, polyamides, polysulfones, polyethersulfones).[27] Ce type de membrane représente plus de 80% du marché. Les avantages reconnus des membranes en polymère sont une mise en œuvre facile, un faible coût de production, une

disponibilité dans toutes les tailles de pores avec grande surface spécifique comparée à celle des membranes minérales. Le principal défaut de ces membranes est leur faible résistance thermique (< 35-70°C) et stabilité chimique (faible gamme réduite de PH, faible résistance aux solvants), Elles ont également une durée de vie réduite par rapport aux membranes minérales. Elles sont utilisées dans les procédés de filtrations de MF, UF, NF, RO.[28]

Les membranes organiques peuvent être sous forme de membranes planes, tubes, spiralées, fibre.

Tableau 1 les avantages et les inconvénients de la membrane AC.

Membrane	Avantages	Inconvénients
Acétate de cellulose	Perméabilité élevée Sélectivité élevée Mise en œuvre assez aisée => colmatage moindre	Sensible à la température Sensible au pH Sensible au chlore Sensible au compactage Sensible aux microorganismes

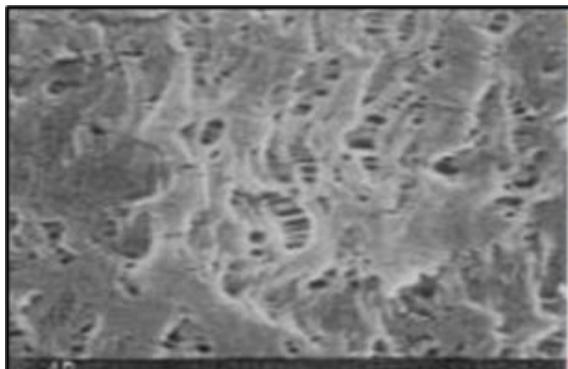


Figure 5 : Membrane de l'acétate de cellulose.

II.5. La structure de la membrane

II.5.1. La microfiltration

C'est un procédé de séparation dont la taille des pores des membranes se situe entre 0.1 et 10 μm . Les membranes les plus utilisées sont poreuses en polyamide ou polypropylène, ou encore inorganiques (en oxyde métallique ou céramique). La MF se prête non seulement à la séparation solide –liquide mais aussi liquide-liquide des émulsions huile dans l'eau.[29]

Nous étudions la rétention des acides par microfiltration qui présentent la particularité d'être des espèces de charges négatives, dont les formes sont interdépendantes à travers le degré de vieillissement d'huile. [5]

II.5.2. L'ultrafiltration

L'ultrafiltration met à profil l'utilisation des membranes microporeuses dont le diamètre de pore sont compris entre 1 et 100nm. Ces membranes laissent passer les petites molécules (eau, sel) mais retiennent les virus et les molécules organiques de masse molaire élevée (polymères, protéines, colloïdes).[30]

II.5.3. La nanofiltration

Cette technique se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre (soit 10 \AA) d'où son nom. [31]

II.5.4. L'osmose inverse

L'osmose inverse utilise des membranes denses qui laissent passer l'eau en arrêtant tous les sels. Cette technique est utilisée pour le dessalement des eaux de mer, le dessalement des eaux saumâtres, la production d'eau ultra pure.[23]

Tableau 2 : Les procédés de filtration.

Procédé	Type de membrane	Origine de la sélectivité	Force motrice	Opérations unitaires
Microfiltration	Poreuse	Taille des particules ou des molécules	Gradient de pression 0.1<DP<5 bars	Clarification Dépollution Séparation
Ultrafiltration	Poreuse	Taille des particules ou des molécules	Gradient de pression 1<DP<10 bars	Clarification Purification Dépollution Concentration
Nanofiltration	Poreuse	Taille des particules ou des molécules	Gradient de pression 10<DP<40 bars	Adoucissement Purification Déméralisation Concentration
Osmose inverse	Dense	Différence de solubilité et de diffusion	Gradient de pression 30<DP<100 bars	Dessalement Concentration Désalcoolisassions Purification

II.6. Caractérisations des membranes

Les membranes sont généralement caractérisées par leur taille des pores ; leur seuil de coupure relatif à une masse moléculaire critique, leur sélectivité ainsi que leur perméabilité à l'eau pure dans les conditions standards.

II.6.1. Taille des pores

La taille des pores varie de quelques microns en microfiltration à un nanomètre en nanofiltration. La porosité d'une membrane n'est jamais parfaitement uniforme.

II.6.2. Seuil de coupure

Le seuil de coupure est défini comme étant la masse molaire critique pour laquelle 90% des solutions sont retenus par la membrane. Celui-ci se mesure en g/mol ou en Dalton.

Le seuil de coupure est une façon pratique de caractériser les membranes, mais pas tout à fait rigoureuse d'un point de vue scientifique, car il dépend aussi des autres caractéristiques du soluté ainsi que des conditions d'opération. Aussi le seuil de coupure doit-il être défini par rapport à un soluté donné.

II.6.3. La sélectivité

La sélectivité est une caractéristique difficile à quantifier et pourtant essentielle. C'est une caractéristique de surface de la membrane, qui détermine quels composés de la solution la traversent. Cette caractéristique est liée à la nature même de la membrane, physique et chimique (elle dépend de l'affinité chimique du matériau avec les différents composés qui traversent la membrane). [31]

II.7. Filtration d'huile usagée

La filtration sur une membrane peut être un moyen de séparation très efficace et économique pour les composants qui sont en suspension ou dissous dans le liquide isolant. La membrane constitue une barrière physique au passage des polluants. Ainsi que le rôle de la membranaire offre une sélectivité définie par la taille des pores ouverts de la membrane par rapport à la taille des composés à retenir, ou par des propriétés intrinsèques des composés en liquide isolant par rapport à la nature chimique de la

membrane (potentiel de surface, caractères hydrophiles ou hydrophobes, diffusivité des espèces par rapport aux propriétés des membranes séparatives). Notre choix a été basé sur une membrane hydrophile de type acétate de cellulose renforcée par le graphène et graphène oxyde avec tailles de pores situées entre (5-10 μ m).[5]

II.8. Membrane acétate de cellulose

Dites de 1^{ère} génération des membranes à base d'acétate de cellulose qui sont les premières à avoir fait leur apparition sur le marché ; Ce sont des matériaux possédant de bonnes propriétés de perméabilité mais qui souffrent de conditions limites d'utilisation relativement contraignantes en raison de leur sensibilité chimique (plage de pH limitée, faible tenue aux agents oxydants), biologique (contamination par des micro-organismes) et aux températures élevées. [20]

Tableau 3: Propriétés de la membrane AC

Matériau	Température de travail C°	Gamme de PH	Avantage(s)	Inconvénient(s)
Membranes de 1 ^{ère} génération à base d'acétate de cellulose	30-40	3-8	Les 1 ^{ères} sur le marché. Bonne perméabilité. Nettoyage facile.	Sensibilité (pH extrêmes, température, oxydants).

II.9. Formation des membranes par inversion des phases

Il existe différentes techniques pour préparer des membranes synthétiques. Les plus importantes sont : le frittage, l'étirement, le "track-etching" (procédé permettant de créer une porosité contrôlée des membranes) et l'inversion de phase. La plupart des membranes commerciales disponibles sur le marché sont préparées par inversion de phases. Dans cette technique, une solution polymérique homogène devient thermodynamiquement instable et se sépare en deux phases : une phase riche et une autre pauvre en polymère. La phase riche forme la matrice de la membrane alors que la phase pauvre en polymère constitue les pores.[20]

II.9.1. Technique d'inversion de phase

L'inversion de phase est un phénomène chimique utilisé dans la fabrication des membranes synthétiques. Elle fonctionne par le retrait d'un solvant d'un mélange solvant-polymère engendrant la formation d'une membrane solide et poreuse.

Il est un processus par lequel un polymère est transformé de manière contrôlée d'un état de solution à un état solide. Le concept d'inversion de phase recouvre un éventail de techniques différentes telles que la précipitation par évaporation contrôlée, la précipitation thermique à partir de la phase vapeur et la précipitation par immersion. La majorité des membranes à l'inversion de phase sont préparées par précipitation par immersion.[20]

Séparation de phases induite par la température

Une solution de polymère dans un solvant est brusquement refroidie pour induire la séparation de phases. Après démixtion, le solvant est éliminé par extraction, évaporation ou lyophilisation. L'évaporation du solvant permet la formation d'une fine membrane. Cette méthode est fréquemment utilisée pour préparer des membranes de microfiltration. [20]

Séparation de phases par évaporation

Dans ce cas, le polymère est dissous dans un mélange de solvant volatil et d'un autre non-solvant moins volatil. Pendant l'évaporation du solvant, la solubilité du polymère décroît et la séparation de phases peut avoir lieu.[20]

Séparation de phases induite par la vapeur de non-solvant

Dans ce cas, un film formé d'un polymère et d'un solvant est placé dans une atmosphère, où la phase vapeur est celle du non-solvant saturée par le solvant. La membrane est formée par diffusion de la vapeur du non-solvant dans le film polymérique. Une membrane poreuse est ainsi obtenue mais sans couche sélective. [20]

Séparation de phases par précipitation après immersion

Une solution de polymère est étalée sous forme d'un film sur un support, puis celui-ci est immergé dans un bain de non-solvant. La précipitation a lieu car le solvant dans la solution s'échange contre le non-solvant du bain de coagulation.[20]

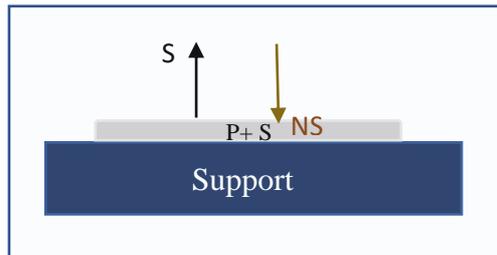


Figure 6 : Schéma illustrant le processus de précipitation par immersion. P : polymère ; S : le solvant ; NS : le non-solvant.

II.10. Conclusion

Ce chapitre fournit une discussion sur les membranes et les processus membranaires afin de fournir une compréhension approfondie des principes fondamentaux de la membrane. La technologie des membranes s'est développée et est devenue des systèmes de séparation viables basés sur son concept et son fonctionnement simples, sa nature modulaire, sa facilité de mise à l'échelle. Recherche et le développement de cette technologie se développe pour un large éventail d'applications industrielles, à savoir le traitement des eaux usées, la séparation des gaz, la récupération d'huile, les conversions chimiques, etc.

Chapitre III :

LE GRAPHENE ET SES DERIVE

Chapitre III

Le graphène et ses dérivés

III.1. Introduction

Le carbone constitue l'un des éléments les plus répandus à la surface du globe. A l'état natif, il se présente sous deux formes cristallines, aux aspects et aux propriétés radicalement différentes et presque opposés : le diamant et le graphite.[32]

Le graphite est la forme la plus stable du carbone à pression et température ambiante. Il se présente sous la forme d'un solide noir et friable. Il est composé d'atomes de carbone hybridés dans une structure plane de feuillets superposés. Dans chaque couche, les atomes sont ordonnés dans une maille de type « nid d'abeille »[3].

Le graphène est aussi le premier cristal strictement bidimensionnel à être étudié, ouvrant la voie à une nouvelle famille de matériaux. En ce qui concerne les applications dans les techniques membranaires semble une direction prometteuse pour le graphène. Ce cristal de carbone d'épaisseur atomique, apparenté au graphite, cache un ensemble d'électrons bidimensionnel tout à fait exceptionnel. En effet, ces électrons ont une masse effective nulle et se déplacent toujours à la même vitesse, imitant des particules « ultra-relativistes » comme les photons ou les neutrinos.[33]

Ce chapitre présente le graphène, sa structure, le dérivé de graphène l'oxyde de graphène et sa structure, ses propriétés et leur utilisation.

III.2. Définition du graphène

Le graphène est l'entité de base du graphite. Il se définit comme une monocouche plane d'atomes de carbone hybridés liés entre eux de façon covalente dans un réseau bidimensionnel.

Le graphène est préparé par simple exfoliation du graphite naturel avec la méthode classique du Scotch Tape. Malgré l'énorme potentiel des matériaux à base de carbone,

nombreux efforts seront encore à porter afin de développer des méthodes efficaces et peu coûteuses pour la préparation en quantité industrielle de ces matériaux.

Une voie prometteuse est l'utilisation de l'oxyde de graphène (OG) comme précurseur de base du graphène. Il est peu coûteux de préparer l'OG à partir de l'exfoliation chimique oxydante du graphite naturel par voie humide (Hummers, 1958). [34]

III.3. Structure du graphène

Le graphène est un arrangement bidimensionnel d'atomes de carbone d'épaisseur monoatomique disposés suivant un réseau en nid d'abeilles. Ce matériau bidimensionnel a été isolé pour la première fois en 2004 par Novoselov travaillant avec Geim, en utilisant la technique d'exfoliation mécanique en utilisant un ruban adhésif à partir d'un échantillon de graphite pyrolytique hautement orienté.[35]

III.4. Généralités sur le graphène et ses dérivés

La découverte du graphène a donné naissance à de nouveaux nanomatériaux qui sont généralement divisés en graphène, oxyde de graphène (GO) et oxyde de graphène réduit (rGO). Ils ont fortement attiré l'attention en raison de leurs caractéristiques mécaniques, thermiques et électriques exceptionnelles et ont été largement utilisés dans divers domaines, principalement en termes de conversion et de stockage d'énergie.[35]

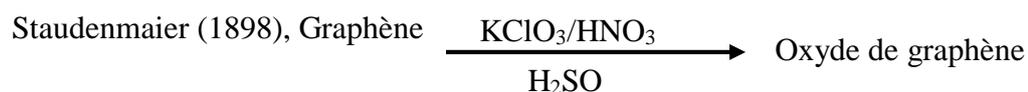
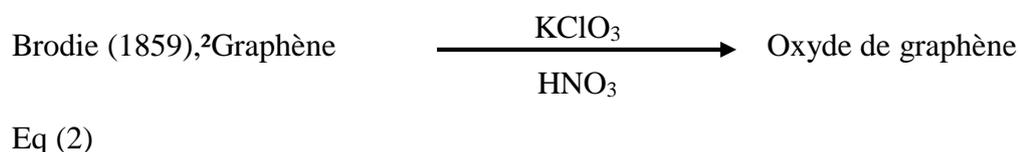
III.4.1. La synthèse de l'oxyde de graphène

Le graphène a récemment fait l'objet d'une attention considérable. Le graphène est une couche atomique unique d'atomes de carbone sp^2 . Les monocouches de graphène ont d'abord été obtenues par exfoliation mécanique (méthode scotch-tape) du graphite et par épitaxie dépôt chimique en phase vapeur. Ces méthodes puissent être préférées pour un assemblage précis de dispositif, elles peuvent être moins efficaces pour la fabrication à grande échelle. Les moyens chimiques sont plus pratiques pour la fabrication des matériaux graphène à grande échelle. Le principal obstacle est les forces d'interaction Van der Waals.

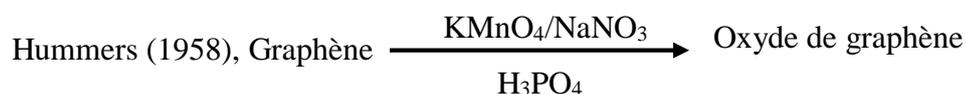
La méthode la plus courante de l'exfoliation du graphite nécessite l'utilisation des agents oxydants puissants pour produire de l'oxyde de graphène (GO), un matériau carboné hydrophile non conducteur.

La synthèse de l'oxyde de graphène remonte à 1859 quand Benjamin Brodie, un chimiste anglais, a effectué des recherches sur l'oxydation du graphène, en ajoutant un mélange de chlorate de potassium KClO_3 dans l'acide nitrique fumant HNO_3 .

En 1898, Staudenmaier à améliorer le protocole de Brodie par rajouter l'acide sulfurique H_2SO_4 concentré, l'acide nitrique fumant HNO_3 et rajouter le chlorate de potassium par petites doses tout au long de la réaction (pour éviter les dangers liés à l'exotherme de la réaction, aussi il a additionné l'acide sulfurique pour garder le milieu très acide). Staudenmaier à rendre le protocole moins dangereux, Cette simple modification lui a permis d'obtenir de l'oxyde de graphène ayant des propriétés très similaires à celles obtenues par la méthode de Brodie. Eq (1)



La percée la plus marquée dans la chimie de l'oxydation du graphène a été réalisée en 1958 par le chimiste Hummers. Ces derniers ont développé un processus alternatif de l'oxydation du graphène nature en utilisant un excès de permanganate de potassium KMnO_4 et d'acide sulfurique H_2SO_4 en présence d'une petite quantité de nitrate de sodium NaNO_3 . De cette façon, les dégagements gazeux et toxiques du dioxyde d'azote (NO_2) et du dimère du monoxyde d'azote (N_2O_2) formés en réaction secondaire étaient évités. Les méthodes d'oxydation de Brodie, de Staudenmaier et de Hummers pour préparer l'oxyde de graphène demeurent aujourd'hui les procédures les plus sécuritaires et par conséquent, les plus utilisées pour effectuer l'oxydation du graphène.[34][36].Eq (3)



Les trois méthodes Brandie, Staudenmaier et Hummers implique une libération des gaz toxique NO_2 , N_2O_4 et/ou ClO_3 . La méthode de Hummers est la méthode la plus utilisée pour l'oxydation de graphite.[36]

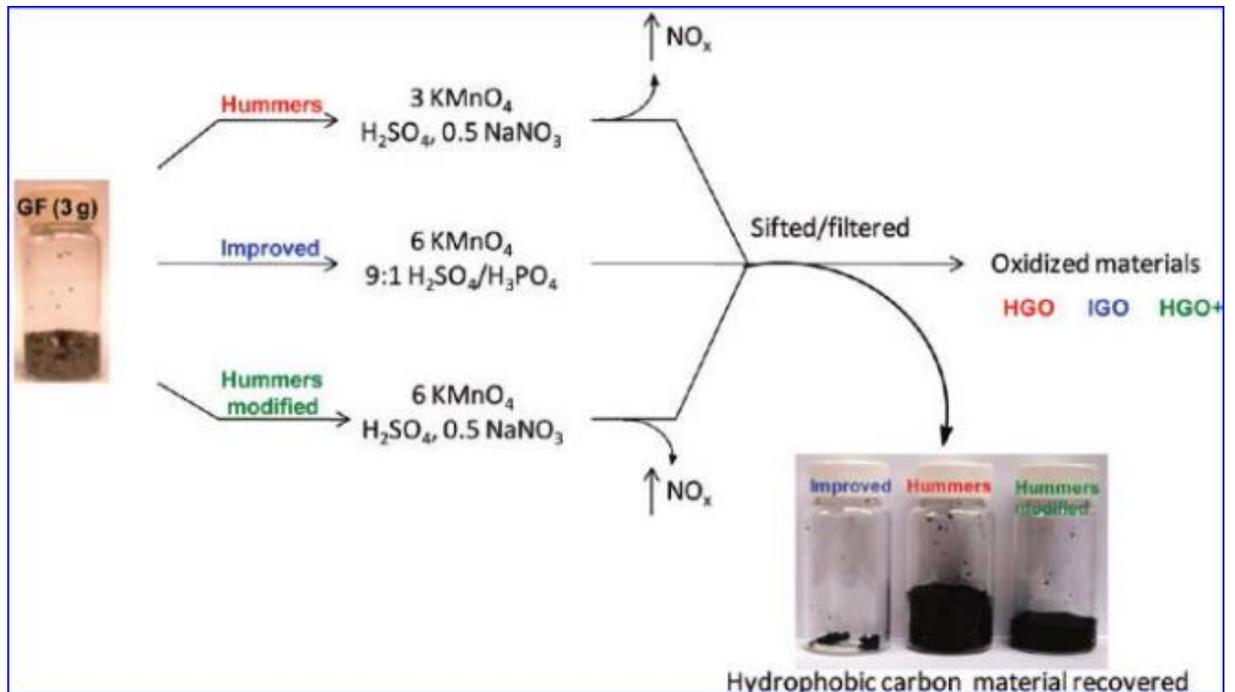


Figure 7 : Représentation des trois méthodes de Hummers (HGO, IGO, HGO⁺) pour la récupération de Graphène oxydées (GO).

Par la comparaison des résultats il a trouvé que le Graphène oxydé par IGO est plus oxydé que le GO obtenu à partir de HGO et HGO⁺, avec moins de libération de sous-produits.

III.4.2. La structure d'oxyde de Graphène

Le graphène est un nanomatériau monocouche à deux dimensions composées d'atomes de carbone hybridés sp^2 dans un réseau hexagonal en nid d'abeille reliés entre eux par des liaisons covalentes, ces liaisons sont responsables de la grande stabilité mécanique du graphène et de sa solidité. L'empilement des feuillets de graphène constitue le graphite, c'est d'ailleurs en procédant à l'exfoliation mécanique d'une mine de crayon qu'il a été isolé pour la première fois.[35]

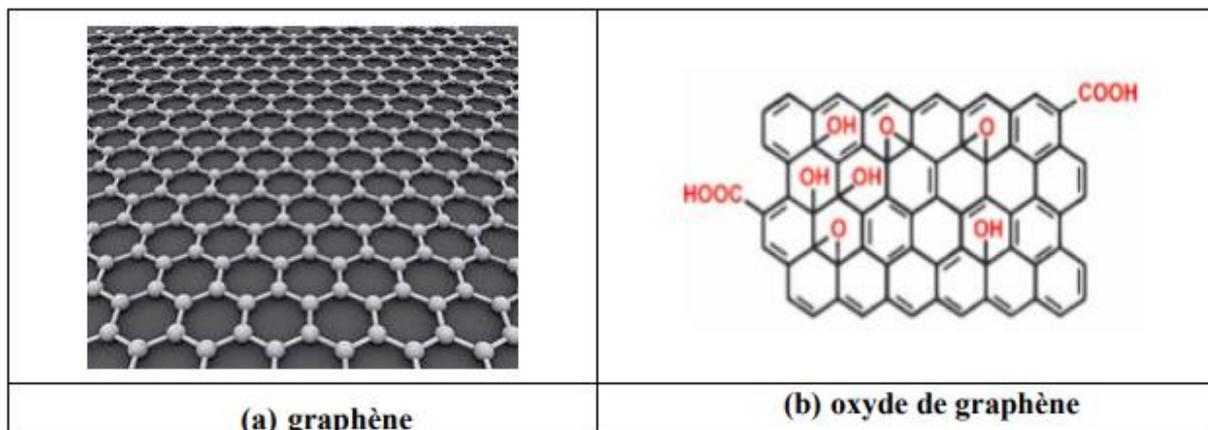


Figure 8: Structures plane du graphène en nid d'abeille et de l'oxyde de graphène (GO).

Le GO possède une structure lamellaire et présente de nombreuses fonctions polaires telles que : hydroxyle (OH), carboxyle (CO₂H) et époxy (C-O-C) disséminées sur tout le réseau carbone y compris les bords des feuillets. Selon le mode de synthèse d'autres fonctions peuvent exister ainsi que des impuretés soufrées dans le cas de la synthèse par la méthode de Hummers.

Le rapport O/C est variable selon le mode de synthèse qui impacte le degré d'oxydation du graphène. Il peut être classiquement de 28 et 36 at% mais peut descendre à 5-10 at%. La densité du GO est de l'ordre de 0.5 à 1.0 g.cm⁻³. L'épaisseur d'un feuillet de GO est de l'ordre de 1.1 ± 0.2 nm et dans du GO sec, les distances entre les feuillets sont de l'ordre de 0.7 nm. [35]

III.4.3. Propriétés de l'oxyde de graphène

L'oxyde de graphène a des propriétés importantes qui se manifestent par la présence sur sa surface des groupements fonctionnels oxygénés, il est le précurseur du graphène. Cependant, dans la plupart des cas, les chercheurs n'arrivent pas à définir exactement les propriétés particulières du matériau qui le rend approprié à son utilisation spécifique ou dans des réactions déterminées.

Les fonctionnalisations oxygénées créent des défauts au niveau de sa structure qui se traduit par la présence de trou entre la valence et sa bande de conductance en le transformant en un semi-conducteur ou même en un isolant.

La conductivité est une propriété qui peut être facilement accordée à l'OG. Cette propriété est relative à la perturbation du réseau des liaisons.

Le colmatage est un problème important en filtration membranaire, entraînant une demande d'énergie plus élevée, une durée de vie plus courte des membranes et des performances de séparation pas toujours prévisibles. On peut éviter le colmatage des membranes par l'addition de GO, il est utilisé comme un anti-colmatage.[35]

Le GO additionné permet d'augmenter l'hydrophilie des membranes (diminution de l'angle de contact à l'eau), y compris des membranes minérales ce qui peut apparaître plus surprenant que pour les membranes polymères qui présentent intrinsèquement un caractère hydrophobe. [35]

Il a des propriétés amphiphiles ou il est chargé négativement dans des conditions physiologiques. Il présente un plan basal hydrophobe et des bordures hydrophiles, ce qui est différent du graphène. Cette différence permet à l'OG d'avoir une meilleure solubilité dans différents solvants. GO présente aussi une très grande surface spécifique qui le rend attrayant non seulement pour son utilisation dans la catalyse, mais aussi dans plusieurs applications. [36]

III.4.4. Applications de l'oxyde de graphène

La présence des groupements fonctionnels oxygénés dans la structure de l'OG lui confère un avantage potentiel pour son utilisation dans plusieurs domaines et applications. En effet, la polarité des groupements fonctionnels lui permet d'avoir une propriété de dispersion dans l'eau ainsi que dans différents solvants. Cependant, après la dispersion de l'OG dans l'eau, on obtient une suspension stable qui peut être efficacement déposée sur divers substrats pour une préparation ultérieure sous forme de films conducteurs minces par utilisation de différentes méthodes telles que la pulvérisation, le revêtement.

L'oxyde de graphène a été utilisé avec succès dans les recherches biomédicales comme transporteur dans la libération des médicaments/des gènes et dans l'imagerie

biomédicale. Sans oublier que l'OG a été largement utilisé dans la science de l'environnement pour des détections multiples ou encore dans la décontamination des eaux de divers déchets liés aux rejets pharmaceutiques. [36]

III.5. Conclusion

Ce chapitre présente le graphène, sa structure, et ces propriétés intéressantes comme graphène et comme graphène oxydée. La présence de G et GO dans les matrices polymères a généralement amélioré la résistance mécanique et thermique.

La méthode améliorée de production de GO présente des avantages significatifs par rapport à la méthode du Hummers. Le protocole d'exécution de la réaction n'implique aucune production des gaz toxique. De plus, le procédé amélioré donne une fraction plus élevée de matériau carboné hydrophile oxydé. Cette méthode pourrait être avantageuse pour la production de GO à grande échelle.[36]

CHAPITRE IV
MATERIEL ET METHODES

Chapitre IV :

MATERIEL ET METHODES

IV.1. Objectif de l'étude

Dans ce chapitre le matériel, les méthodes et les différents produits utilisés dans la partie expérimentale sont présentées.

La partie expérimentale a été repartie en plusieurs étapes ;

- Oxydation de graphène.
- Elaboration des membranes à base d'acétate de cellulose renforcées par le graphène et l'oxyde de graphène à différents pourcentages.
- Application des membranes fabriqués pour la filtration des huiles minérales diélectrique usagées.

Les caractérisations du graphène, graphène oxydé, la membrane et l'huile usagée avant et après traitement sont mesurées par des différents procédés d'analyses.

Nous commençons d'abord par présenter la matière première indispensable à la préparation des membranes, ensuite une présentation des techniques de caractérisation s'impose avant de laisser place aux résultats et aux interprétations.

IV.2. Produits utilisés

Tableau 4: Produits utilisés

Produits	Formule chimique	Caractéristiques
Acétate de cellulose	C ₂ H ₄ O ₂	60,052 (g/mol)
Graphène	(C) _n	/
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	98,07 (g/mol) P= 95-98 (%)
Acide phosphorique	H ₃ PO ₄	97,99 (g/mol)

Permanganate de potassium	KMnO_4	158,0339 (g/mol)
Acide chlorhydrique	HCl	58,44 -36,46 (g/mol) P= 36 (%)
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	34,01 (g/mol)
Acétone	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	58,08 (g/mol)
Carbonate de calcium	CaCO_3	100,0869 (g/mol)
Glycérol	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$	92,093 (g/mol)
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.07(g/mol)

IV.3. Oxydation du graphène

L'oxydation du graphène par traitement acide et oxydant constitue une des principales méthodes développées par Hummers, Brodie et Staudenmaier et implique différents niveaux d'oxydation. Brodie et Staudenmaier utilisent un mélange d'acide nitrique et de chlorure de potassium alors que Hummers propose une combinaison d'acide sulfurique, de nitrate de sodium et de permanganate de potassium, ce qui implique la formation de groupements oxygénés à surface telles que : hydroxyle (-OH) ; carbonyle (C=O) ; carboxyle (O-C=O) et époxydes (C-O-C) à la surface de graphène.[36]

IV.3.1. Mode opératoire de l'oxydation de graphène

L'oxydation de graphène a été réalisée par « la méthode améliorée de Hummers » traitement par KMnO_4 et un mélange 9 :1 de H_2SO_4 / H_3PO_4 .

1. Dans un erlenmeyer, on mélange à l'aide d'un agitateur des solutions (V_1) d'acide sulfurique H_2SO_4 et (V_2) l'acide phosphorique H_3PO_4 .



Figure 9 : Mélange des acides

2. Ajoute une quantité (m_1) de graphène, et du KMnO_4 (m_2) graduellement sous l'agitation pendant un temps t . On rajoute (V_3) H_2O_2 .
3. Suite à trois cycles de filtration par la solution de HCl (10%) additionné à la solution précédente.
4. Afin de neutraliser, trois cycles de lavage par l'eau distillé sont effectués.

NB. Les membranes utilisées pour la filtration sont des membranes en nitrocellulose commercialisé.



Figure 10: filtration de la solution de graphène

Il faut noter que la filtration est très lente.

5. Nous mettons le graphène oxydé récupéré dans l'étuve pour le séchage.
6. Le graphène oxydé est broyé dans un mortier et prêt pour l'utilisation.



Figure 11 le graphène oxydé après broyage.

IV.4. Préparation de la membrane

1. Préparation de la solution d'acétate de cellulose AC : mettre l'acétate de cellulose avec l'acétone dans un bécher, on agite à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'au l'obtention d'une solution limpide.

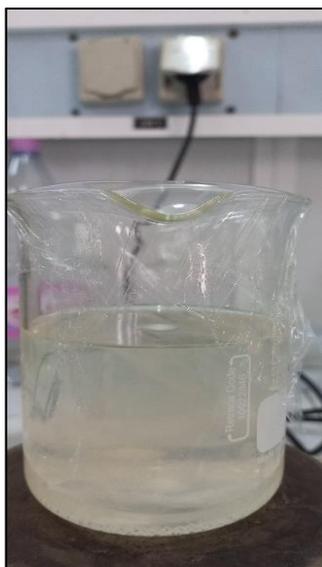


Figure 12 : La solution AC/Acétone

2. Préparation des échantillons de graphène (G) et de l'oxyde de graphène (GO) avec différents pourcentages (0,1%, 0,2%, 0,6%, 1%).

On ajoute différents pourcentages de G et GO dans la solution (1) et les mélanger avec CaCO_3 et de glycérol, à l'aide d'un disperseur homogénéiseur ultra-turrax, on mixe pendant un temps t.

La préparation du film membrane se déroule selon les étapes suivantes :

- Mettre 4 couches de ruban adhésif sur 2 cotés parallèles d'une plaque de verre nettoyé à l'éthanol.
- Ensuite, on verse une quantité de solution et la répartir à l'aide d'une étaler en verre.
- Élimination des particules de CaCO_3 : d'abord il faut imbiber la plaque dans un bain d' HCl . (0.5M)
- Formation des bulles de gaz car l'acide chlorhydrique dissout la craie (carbonate de calcium). L'équation ci-après, présente l'élimination des particules de carbonate decalcium en utilisant de l'acide chlorhydrique.

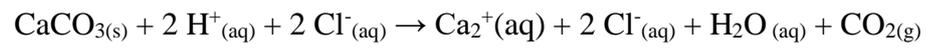


Figure 13 : Formation des bulles de gaz



Figure 14: Film membranaire AC/GO

On coupe les films membranaires sous forme circulaire, pour l'utilisation dans le dispositif de filtration.

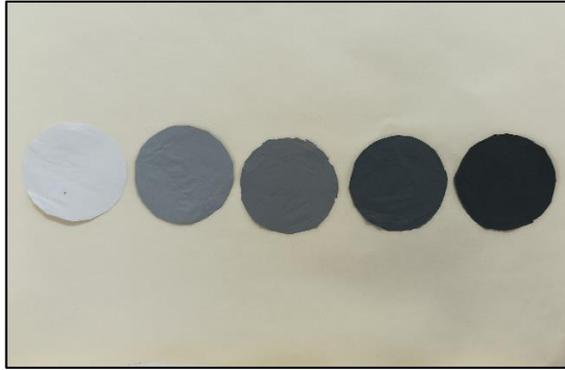


Figure 15 : Les membranes AC(0%)G, AC/(0.1%)G, AC/(0.2%)G, AC/(0.6%)G et AC/(1%)G

IV.4.1. Application des membranes dans la filtration des huiles usagées

Pour assurer l'efficacité des membranes de filtration, on a suivi l'évolution des propriétés des huiles brutes et régénérées avant et après la filtration à travers les membranes préparées.

Nous avons eu recours à la manipulation des appareils de mesure relatifs à l'huile au niveau du laboratoire d'analyse des huiles de transformateurs de la société Algérienne de distribution de l'électricité et du gaz (SADEG) SONELGAZ Blida. Les deux caractéristiques suivies sont liées à l'aspect de couleurs et l'indice d'acidité.

IV.5. Caractérisation

IV.5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

- **Principe**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière.

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage de

microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographe de l'échantillon de fournir une image en relief.[36]

- **Appareillage**

L'analyse a été réalisée par QUANTA 650 au niveau du laboratoire de recherche à l'université de Blida

IV.5.2. L'indice d'acidité

- **Principe**

La mesure de l'acidité est réalisée par un procédé chimique appelé la neutralisation chimique ou titrage acido-basique. Pour une huile neuve, l'indice est inférieur à 0.01mg_{KOH}/g. Au cours du processus de vieillissement, il peut augmenter jusqu'à 0.05 mg_{KOH}/g et plus suivant la norme CEI 296.

La valeur de l'acidité est exprimée en mg de solution de potasse alcoolique KOH normalisée à 0,1 nécessaire pour neutraliser un gramme de l'huile.[36]

Le calcul de l'indice d'acidité se fait selon l'équation suivante :

$$I_A = (0,1 \cdot M_1 \cdot V) / M$$

Où :

IA : l'indice d'acidité

0,1 : normalité de la solution KOH (mol/l)

M₁ : masse moléculaire de la solution KOH (g/mol)

M : masse d'huile (g)

V : volume de KOH nécessaire pour avoir la neutralisation (ml)

IV.5.3. L'aspect et la couleur

La coloration d'une huile neuve est une indication de son degré de raffinage. Une variation de la couleur (l'indice de couleur élevé ou évoluant rapidement) peut indiquer

un chargement dans l'origine de l'huile, c'est-à-dire une dégradation ou une contamination de l'huile.[36]

L'indice de couleur est mesuré selon la norme ASTM D1500. L'appareil utilisé pour cette mesure est un spectrophotomètre, de type Lovibond PFX Automatic Colometer.

IV.5.4. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF):

- **Principe :**

Le principe de la spectroscopie infrarouge repose sur l'exposition d'un échantillon à une gamme de rayonnements électromagnétiques de l'IR moyen. Certains d'entre eux provoquent des modifications de l'état énergétique de la molécule étudiée. Les signaux, ainsi obtenus, sont traduits en bandes (ou pics) d'absorption qui correspondent aux radiations absorbées. Ces bandes caractérisent les modes normaux de vibrations de groupes d'atomes et de groupements fonctionnels remarquables présents dans les molécules. Cette technique fonctionne quasi-exclusivement sur les échantillons présentant des liaisons covalentes.[6]

- **Appareillage**

Les analyses de spectrométrie infrarouge ont été réalisées par CHIMADZU FIT au niveau du service d'analyse du département de génie des procédés de l'université Blida1 sur des pastilles de KBR, à l'aide d'une spectrométrie infrarouge à transformée de fourrier.

IV.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté lesmatériels, la méthode de Hummers d'oxydation du graphène, méthodes et techniques de caractérisations des membranes et d'huile usagée ont été décrites.

CHAPITRE V :
RESULTATS ET DISCUSION

Chapitre V :

Résultats et discussion

V.1. Objectif de l'étude

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats de l'élaboration de la membrane renforcée par le graphène. Ce dernier a été préalablement fonctionnalisé par réaction d'oxydation et enfin la filtration de l'huile minérale usagé par la membrane d'acétate de cellulose renforcée par le graphène et graphène oxydé, suivie par une discussion basée sur les résultats des analyses effectuées sur la membrane, l'huile minérale, le graphène et graphène oxydé.

V.2. Caractérisation de la membrane

V.2.1 Aspect et texture de la membrane

La membrane d'acétate de cellulose est présentée sous forme d'un film blanc, opaque d'épaisseur caractéristique d'environ quelques micromètres. Notons dans ce contexte que des dispositifs spéciaux permettent d'ajuster l'épaisseur. La figure ci-dessous illustre l'aspect de la membrane :

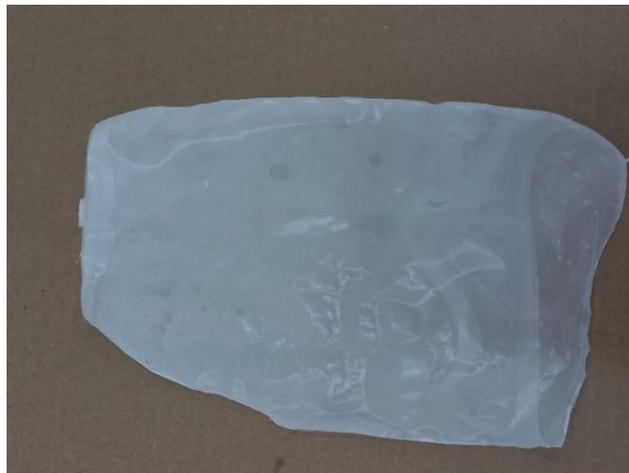


Figure 16: Film membranaire AC

V.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure ci-dessous illustre les images prises par microscopie électronique à balayage à différents agrandissements mettant en évidence la morphologie de la surface et les dimensions des pores de la membrane AC.

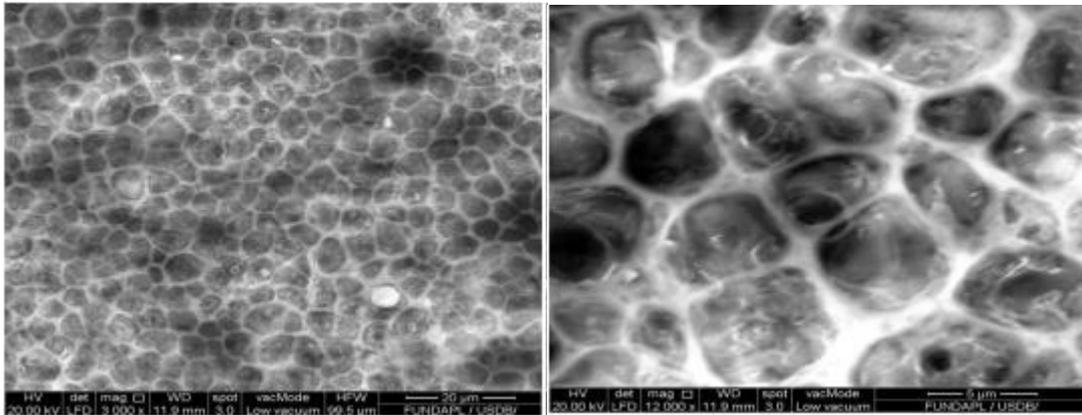


Figure 17: Micrographes de la membrane AC à un agrandissement (x3000) à gauche et x12000 (à droite)

Les images montrent visiblement la surface de la membrane AC, on observe à un agrandissement (x3000) une morphologie poreuse et uniforme, cependant à un agrandissement (x12000), on peut voir clairement que la taille des pores est située entre 1 et 5 µm, ce qui justifie bien que la membrane est d'une membrane microporeuse.

V.3. Caractérisations de l'huile

L'huile usagée subit un traitement permanent au niveau de laboratoire (SADEG) qui consiste en la centrifugation et déshydratation afin d'éliminer les plus grosses particules et l'eau résiduelle.

Le tableau ci-dessous résume les principales caractéristiques d'huile neuve et huile usagée

Tableau 5: propriétés d'huile minérale neuve et l'huile minérale usagée

Paramètres	Unités	Huile neuve	Huile usagée
------------	--------	-------------	--------------

Indice d'acidité (IA)	mg _{KOH} /gr	0,009	0.11
Indice de couleur	-	< 0.5	6

V.3.1. Pourcentage d'élimination des polluantes (%IP)

$$\%IP = \frac{(\text{Valeur d'huile usagée} - \text{Valeur d'huile traitée})}{\text{Valeur d'huile usagée}} \times 100$$

V.3.2. Indice d'acidité

Le tableau ci-dessous présente l'indice d'acidité des huiles filtrées par les membranes préparées.

Tableau 6: Indice d'acidité par rapport aux différents pourcentages de (G) (GO).

Membrane AC/ (%) G ou (%) GO	Indice d'acidité mg_{KOH}/gr	IP (%)
AC/ (0%) G et (%) GO	0.1	9
AC/ (0,1%) G	0.1	9
AC/ (0.1%) GO	0.1	9
AC/ (0.2%) G	0.072	34.54
AC/ (0.2%) GO	0.081	26.36
AC/ (0.6%) G	0.081	26.36
AC/ (0.6%) GO	0.091	17.27
AC/ (1%) G	0.090	18.18

L'indice d'acidité diminue de façon insignifiante pour la membrane neutre AC, et on peut clairement remarquer que l'ajout de graphène améliore sensiblement la

performance de la membrane et les meilleurs résultats ont été obtenus pour le renforcement à une masse de 0.2% en graphène avec une valeur atteignant les 15%.

Il a été aussi constaté que l'ajout du graphène (G) dans les membranes a donné les résultats relativement meilleurs par rapport aux graphène oxydé (GO).

En effet, l'existence de l'atome d'oxygène dans l'acétate de cellulose contribue aux interactions avec les différents polluants, ce qui contribue à la saturation de la surface et par conséquent le colmatage de la membrane.

Les résultats sont aussi présentés graphiquement sur les figures ci-dessous

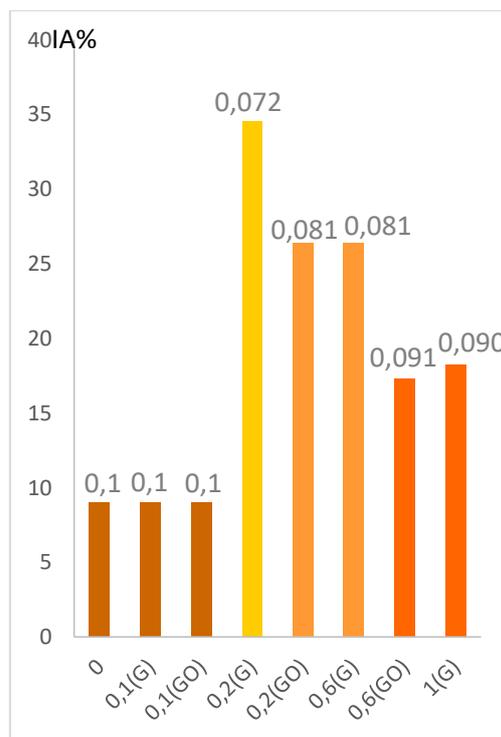


Figure 18: histogrammes représente % l'indice d'acidité par rapport aux (0%, 0.1%, 0.2%, 0.6%, 1%) de graphène et graphène oxydée.

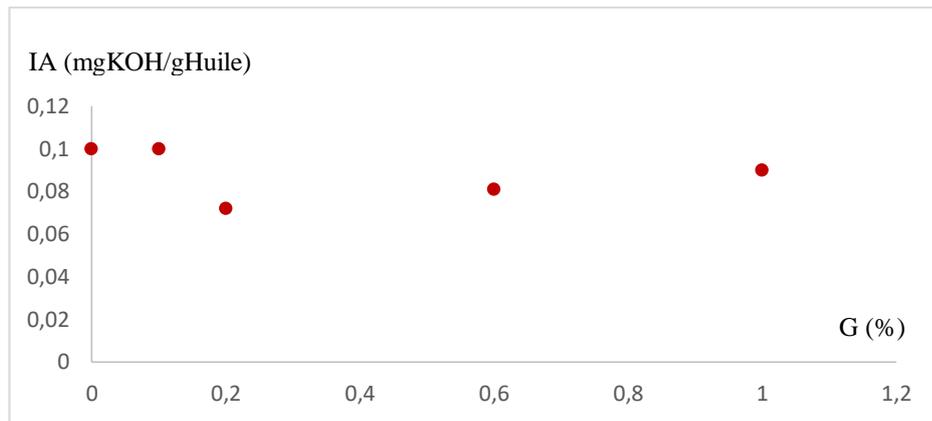


Figure 19: indice d'acidité par rapport aux (0%, 0.1%, 0.2%, 0.6%, 1%) de graphène.

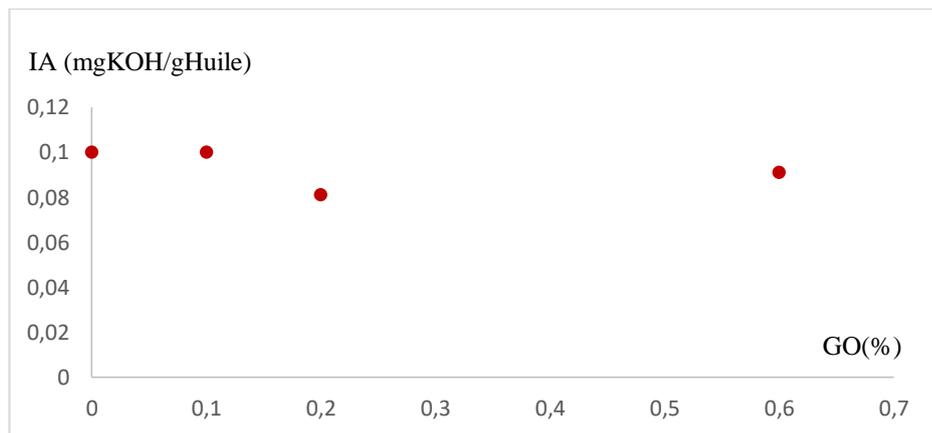


Figure 20: indice d'acidité par rapport aux (0%, 0.1%, 0.2%, 0.6%, 1%) de graphène oxydée.

V.3.3. Indice de couleur

Le tableau ci- dessous présente l'Indice de couleur des huiles filtrées par les membranes préparées.

Membrane AC/ (%) G ou (%) GO	Indice de couleur	IP (%)
AC/ (0%) G et (%) GO	5.6	6.66
AC/ (0,1%) G	5.6	6.66
AC/ (0.1%) GO	5.5	8.33
AC/ (0.2%) G	5.6	6.66
AC/ (0.2%) GO	5.5	8.33

AC/ (0.6%) G	5.5	8.33
AC/ (0.6%) GO	5.1	15
AC/ (1%) G	5.5	8.33

Figure 21: Indice de couleur par rapport aux différents pourcentages de (G) (GO).

L'analyse du tableau ci-dessus montre de manière remarquable que l'indice de couleur a diminué de façon insignifiante pour la membrane neutre AC et les membranes AC/G, on remarque que l'ajout de GO a amélioré sensiblement la couleur qui a atteint juste une valeur de 15% et ceci est dû à la présence des autres sous-produits dans huile usagée, les membranes ne captent probablement que les acides carboxyliques, ce qui explique la diminution d'indice d'acidité et pas l'indice de couleur. Aussi ceci nous laisse penser que la plupart des polluants présents dans l'huile présente des tailles inférieures à celles des pores de la membrane et donc passent facilement.

La dégradation de la couleur est liée à la détérioration d'huile avec le vieillissement et durant le temps. Les résultats sont aussi illustrés sous forme de graphes.

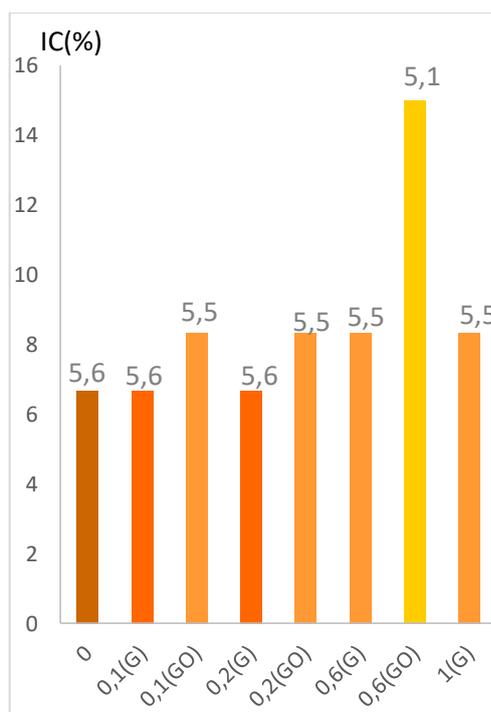


Figure 22: Pourcentages d'indice de couleur par rapport aux (%) G et (%) GO.

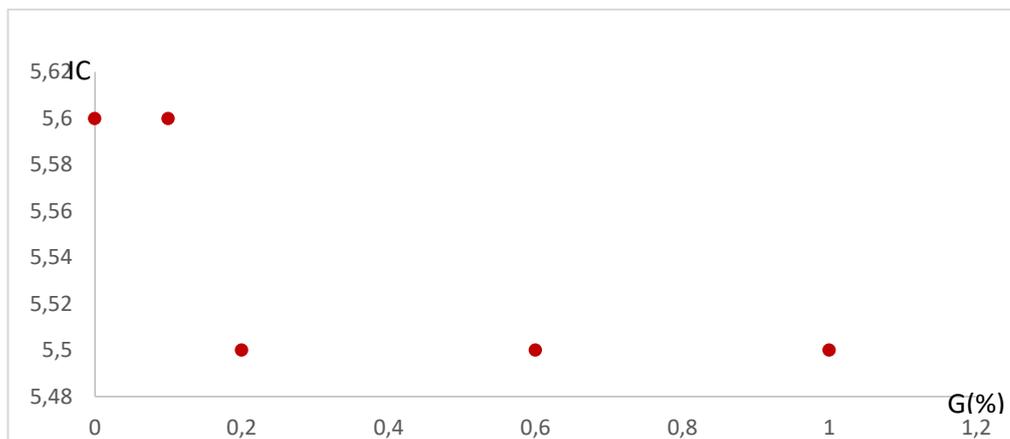


Figure 23 : La couleur par rapport aux(0%, 0.1%, 0.2%, 0.6%, 1%) G.

L'indice de couleur diminue sensiblement pour une teneur en graphène de 0.2 g pour rester ensuite constant pour des valeurs supérieures. Ceci est valable pour le graphène brut et fonctionnalisé

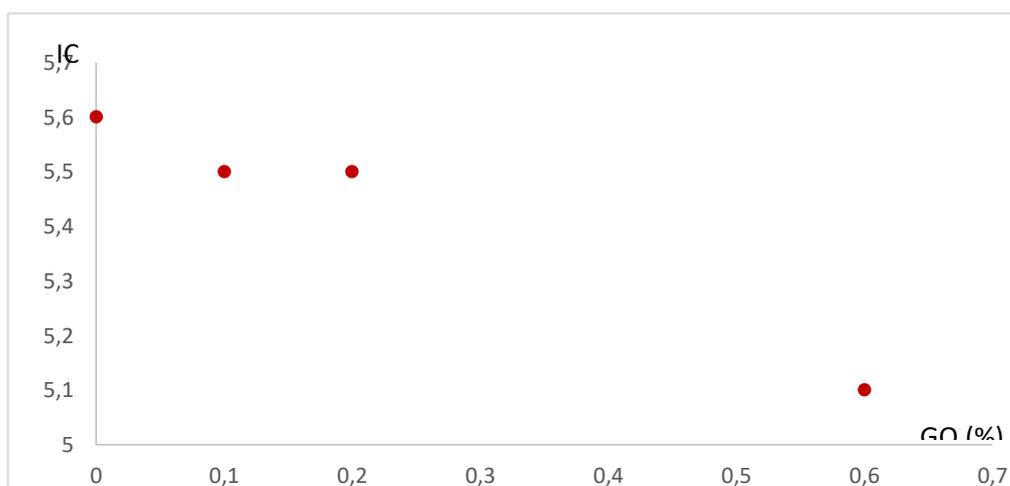


Figure 24 : La couleur par rapport au (0%, 0.1%, 0.2%, 0.6%, 1%) GO.

V.4. Analyse par spectroscopie infra-rouge

Les figures suivantes représentent les spectres infrarouges du graphène (G), graphène oxydé (GO).

Les différents autres spectres représentent les échantillons des huiles usagées avant et après filtration.

Les spectres FTIR de la poudre de graphène brut et oxydé ont été enregistrés. Les groupes fonctionnels identifiés. On note une vibration d'étirement du groupement

hydroxyle O-H ($2900-3000\text{ cm}^{-1}$), une vibration d'étirement groupement carboxyle C=O (1700 cm^{-1}) et des vibrations groupement carboxyle C-O ($1300-1350\text{ cm}^{-1}$), la présence de ces derniers pics est due à la réaction l'oxydation de graphène (G).



Figure 25: Spectres FTIR de G et OG.

Les spectres FTIR des huiles après la filtration avec les membranes AC/G et AC/GO ont enregistré des groupes fonctionnels et identifiés comme suit : apparition de vibrations de C=O ($1600-1700\text{ cm}^{-1}$), vibration d'étirement de C-O-H (1400 cm^{-1}) et vibration O-H ($2900-3000\text{ cm}^{-1}$). On dénote par ailleurs la disparition de la liaison C-O ($1160-1170\text{ cm}^{-1}$), ce qui implique que les membranes ont capté les groupements acides carboxyliques.



Figure 26: les spectres IR de la membrane AC/0% (G), AC/ 0.1% (G), AC/ 0.2% (G), AC/ 0.6% (G) et AC/ 1%(G).

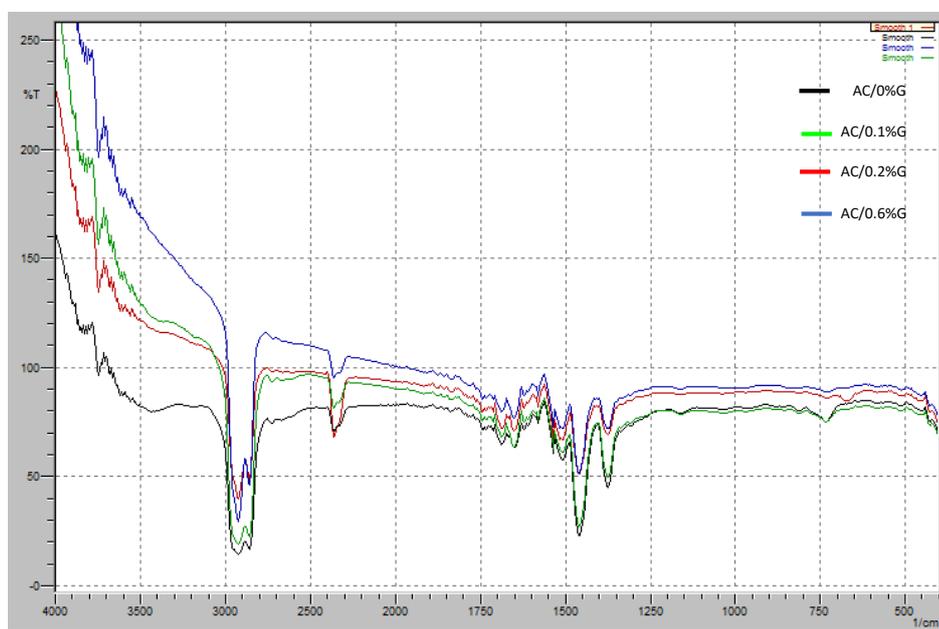


Figure 27: : les spectres IR de la membrane AC/0% (GO), AC/ 0.1% (GO), AC/ 0.2% (GO), AC/ 0.6% (GO) et AC/ 1%(GO).

Pour confirmer l'élimination des acides carboxyliques dans l'échantillon d'huile purifié un contrôle par l'analyse FT-IR est d'une importance capitale. Les réactions d'oxydation des liquides isolants avec les molécules d'oxygène entraînent la dégradation des propriétés de l'huile. On note les liaisons des acides carboxyliques situées entre 2000

et 2900 cm^{-1} . Ceci est dû aux vibrations des contraintes attribuées aux groupements C-O qui confirme la présence des groupes d'acides carboxyliques, ainsi que l'oxydation thermique d'huile est accompagnée de certaines réactions de nitration, qui se produit également lorsque les températures augmentent en produisant des composés organiques qui se transforment en oxydes d'azote (NO, NO₂ et N₂O₄). L'effet de la nitration sur la qualité d'huile est similaire à celui d'oxydation, qui augmente aussi la viscosité de l'huile ou à la création des substances et des sédiments insolubles. La fonction de la nitration peut être identifiée dans la région spectrale entre 1300 et 1350 cm^{-1} . Cette vérification, nous a permis de confirmer la disparition des fonctions d'acide carboxyliques sur les spectres et la nitration pour l'échantillon d'huile usagée par traitement membranaire AC/G.



Figure 28: les spectres IR de la membrane AC/ 0.2% (G), AC/ 0.6% (GO), huile usagée

V.5. Conclusion

D'après les analyses, d'indice d'acidité, indice de couleur, IR et UV l'utilisation du graphène dans la technique membranaire de filtration des huiles usagées n'est pas intéressante pour réduire l'acidité et la couleur lorsque la taille des pores est de l'ordre du micromètre. Un traitement préalable par adsorption serait probablement nécessaire pour éliminer quelques impuretés auparavant.

Conclusion générale

L'objectif principal de notre étude est l'élaboration des membranes de filtration à base d'acétate de cellulose renforcées par des nanoparticules de graphène et graphène oxydé et de tester leurs efficacités dans les procédés de filtration des huiles usagées pour transformateurs.

A l'issue de cette étude, les résultats suivants ont été obtenus :

- L'oxydation du graphène a été effectuée en utilisant la méthode de Hummers, la réaction a été confirmée spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) qui a mis en évidence la présence des groupements fonctionnels (groupement hydroxyle O-H groupement carboxyle C=O), néanmoins cette analyse mérite d'être mieux approfondie par des analyses structurales sophistiquées
- La caractérisation des membranes par microscopie électronique à balayage (MEB) a permis de visualiser la morphologie de la membrane de microfiltration à base d'acétate de cellulose dès le premier essai
- L'incorporation du graphène à différents dosages a permis de renforcer les polymères. La couleur des films obtenus devient plus intense au fur et à mesure que la quantité en graphène augmente
- L'application des membranes pour la filtration des huiles usagées pour transformateurs a permis de constater qu'elles ont retenu les acides carboxyliques, ceci a été mis en évidence par l'indice d'acidité, on constate que l'ajout du graphène dans les membranes a donné les meilleurs résultats avec un taux de réduction de 15% par rapport aux graphène oxydé avec 9%.
- L'indice de couleur a diminué de façon insignifiante ceci est dû à la présence des autres sous-produits dans l'huile usagée, ces derniers n'ont pas été captés par les membranes préparées, leur taille peut être probablement inférieure au micromètre.
- La spectroscopie infrarouge a mis en évidence la complexité de la composition de l'huile usagée et sa charge élevée en différents polluants.

Ce travail est très loin d'être achevé et a ouvert la voie à plusieurs perspectives et mêmes des autocritiques et des recommandations qui peuvent être énumérées comme suit :

- L'application choisie n'est pas le bon compte tenu de la concentration élevée de l'huile en micropolluants. Il est recommandé de traiter l'huile par adsorption, la filtration membranaire sera un traitement de finition pour éliminer les acides carboxyliques
- On recommande de tester les membranes élaborées pour la filtration des solutions aqueuses chargées en polluants comme les rejets industriels
- Utiliser d'autres renforts pour le polymère qui offre plusieurs fonctionnalités

Cette étude est à son début et fait l'objet d'un projet de recherche pluridisciplinaire et de collaboration entre le secteur économique et celui de la recherche scientifique. Plusieurs travaux sont en cours afin de répondre à des interrogations dans un but de préserver notre environnement et réduire les dépenses des importations.

Références

- [1] **Bikai Jacques**.2015.« Étude de l'évolution des propriétés de surface d'un matériau minéral à porosité contrôlée lors de sa mise en œuvre dans des tests d'ultra/nanofiltration».Thèse De Doctorat.Université de Haute-Alsace. p. 19.
- [2] **M. Duigou**.2015.« Développement de la croissance de graphène par CVD sur cobalt, analyses morphologique et structurale».Thèse De Doctorat.Université Paris-Saclay, préparée au NIMBE.N°571. p.30.
- [3] **Bares Hugo**. 2016. « Fonctionnalisation chimique du graphène: vers des matériaux bidimensionnels photo actifs pour la reconnaissance et l'électronique moléculaire».Thèse De Doctorat. Université de Bordeaux. p.30.
- [4] **Abdi Sif-Eddine**.2012.«Influence de vieillissement thermique sur les propriétés de l'huile de transformateur».Thèse De Doctorat en génie électrique. République Algérienne Démocratique et Populaire. Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.
- [5] **Safidine Leila**.Février 2019.« Caractérisation structurale et physico-chimique des huiles diélectriques oxydées et optimisation de leur régénération par procédés chimiques».Thèse De Doctorat. Université Blida 1.
- [6] **Amrane Kheira. Boubekour Siham**.2017.«Régénération Chimique Des Huiles Diélectriques Usagées par Bentonite Brute de Maghnia». Université de Djilali Bounaama de Khhemis Miliana.P.22.
- [7] **Carlos Castro Caloca**. Septembre 1998. « Étude physico-chimique de vieillissement naturel et accéléré des huiles végétales et minérales et des encres off set». Thèse De Doctorat.Université de Québec.
- [8] **Laimeche Zohra**.2012.«Contribution à la caractérisation électrique des matériaux isolants application aux huiles de transformateurs de haute tension». Université des Sciences et Technologies Houari Boumediene. N°51.P.11.18.
- [9] **Viet Hung Dang**.2011. « Étude des phénomènes de pré claquage et de claquage des huiles végétales, minérales et synthétiques : caractérisation des décharges aux interfaces ».Thèse De Doctorat.L'École Centrale de LYON.N°5.
- [10] **Beldi Dahbia**. Septembre 2016.« Régénération des huiles minérales diélectriques sur bentonite intercalée par tensio-actif».Université de Blida1.p.5.48.
- [11] **Abdelkebir Amir**.2017.« Application de la logique floue pour le diagnostic des transformateurs de puissance par Analyse des gaz dissous ».Université M'Hamed Bougara-Boumerdes.P.1.24.
- [12] **Doulouche**.« Étude de la problématique des mélanges d'huiles des transformateurs de puissance par l'analyse des propriétés physicochimiques et électriques».
- [13] **Janvier N'Cho**.2011.« Développement de nouvelles méthodes de diagnostic et de régénération des huiles pour transformateurs de puissance». Thèse De Doctorat.L'école Doctorale Électronique, Électrotechnique, Automatique De Lyon.
- [14] **Audrey Bourgeois**.« Étude du phénomène d'électrisation par l'écoulement sur les cartons des transformateurs de puissance»..
- [15] **Koutoua Kassi. Issouf Fofana. Christophe Volat. Marie Isabelle**.2015.« Impact du vieillissement des huiles minérales des transformateurs de puissance sur

- leur capacité de refroidissement». Interuniversitaire Franco-Québécois sur la Thermique des Systèmes. Article.1.6.
- [16] Solutions de régénération de l'huile usagée Optimisation de la durée de fonctionnement de vos transformateurs Solutions de régénération de l'huile usagée. Article. P.1.2.
- [17] A review on the reclamation technologies for service-aged transformer insulating oils Review on the Reclamation Technologies for Service-Aged Transformer Insulating Oils. Vol.10.P.1.11. Article.
- [18] **Fuchs Jean-Noël.** Août 2010. « Le graphène Quand la mécanique quantique rencontre la relativité dans un trait de crayon ». Article 1.9. N°25.
- [19] **Said Ali.** 13 Novembre 2015. « Synthèse de membranes minérales de nanofiltration par formation de films minces de zéolithes sur un support tubulaire en alumine : étude de l'évolution des propriétés de surface et des caractéristiques de filtration en milieu aqueux » Thèse De Doctorat. Université de Haute Alsac.
- [20] **HOCINE Tayeb.** Juillet 2013. « Acétate de cellulose, synthèse, propriétés et application ». Thèse de doctorat. Université de Tlemcen Mr TENNOUGA Lahcène.
- [21] **Zakmout. Maafa.** 2021. « Étude, mise au point et modélisation d'un procédé utilisant des techniques membranaires - Application aux traitements d'effluents liquides acides contenant des métaux ». Thèse De Doctorat. Université des Sciences et de Technologie Houari Boumediene. N°65.P .5.15.
- [22] **Jean Marc. Catherine Jurey.** Décembre (2002). « Procédés membranaires et Bioréacteurs à Membrane ». Ministère De L'agriculture, De L'alimentation, De la Pêche et Des Affaires Rurales. N°14.P.7.72.
- [23] **CHAY Lo.** Mars 2005. « Étude comparative des membranes utilisées en production d'eau potable: microfiltration, nano filtration, ultrafiltration et osmose inverse ». Ecole Nationale du Génie Rural des Eaux et des Forêts. P.1.14.
- [24] **Zaouk Liza.** 2018. « Récupération d'exopolymères issus de surnageants de culture de *Porphyridium cruentum* par techniques membranaires : étude de la filtrabilité des solutions sur une membrane organique et caractérisation du colmatage ». Thèse De Doctorat. Université de Nantes. N°602.p.30.
- [25] **Elgandi Taha.** 2018. « Préparation et étude de Membranes Asymétriques Polyalcoxyétherimides (PEI) pour la séparation de composés organiques de l'eau ». p.20.
- [26] **Lizee Agathe.** 2021. « Ultrafiltration tangentielle de lait écrémé appliquée à la concentration des protéines du lait : Étude des performances de l'opération et comparaison de nouvelles membranes organiques spirales ». Université de Technologie de Compiègne. p.74.
- [27] **KHELILI Sabrina. LAICHE Ismahane.** 2019. « Élaboration des membranes de dialyse a base de polysulfone par la technique d'inversion de phase ». Université de Saad Dahlab Blida. P.14.
- [28] **DJOUDER Hamida.** 2011. « efficacité d'un procédé membranaire pour le traitement des eaux usées ». Université de Québec. p.39.
- [29] **Kaba Liamani I.** 30 janvier 2014. « Élaboration de membrane de nanofiltration sur un support composite carbone/zéolite ». N°5.P.9.27.
- [30] **Jean Labbé .** 2014. Graphite. Article.
- [31] **Jean-Noël Fuchs. Mark Oliver Goerbig. Bernard Plaçais.** 2011. « Le graphène: Quand la mécanique quantique rencontre la relativité dans un trait de crayon ». N°25.

- [32] **Brisebois Patrik**.AVRIL 2017. «Synthèse et fonctionnalisation chimique de l'oxyde de graphène: préparation de matériaux hybrides a base d'oxyde de graphène et de nanoparticules métalliques».Thèse De Doctorat. Université du Québec.
- [33] **Samhari Omar**.2021.« Membranes céramiques et polymères modifiées par de l'oxyde de graphène pour la rétention de molécules organiques et le dessalement d'eaux saumâtres et d'eau de mer ». Thèse de Doctorat.Université Hassan II (Casablanca, Maroc).
- [34] **Daniela C. Marcano. Dmitry V. Kosynkin. Jacob M. Berlin. Alexander Sinitskii**. 2010.« Improved Synthesis of Graphene Oxide».Vol4.
- [35] **Cherqui Siham**.2018.« fabrication et bio fonctionnalisation d'une mousse d'oxyde de graphène par des aptamères pour une décontamination sélective en milieu aqueux ». Université du Québec A Montréal. P.1.30.
- [36] **CHEGHNOUN Hadjer**.2021.« Élaboration de membranes à matrice biopolymère renforcées des nanoparticules d'amidon. Application au traitement des huiles usagées ».Université de Saad Dahlab Blida P.38.31.