

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté de sciences de l'ingénieur

Département de chimie industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

En chimie industrielle

Spécialité : Génie chimique

**REGENERATION DES HUILES DE COUPE DES
BRIQUETTES DE SILICIUM DESTINEES A LA
FABRICATION DES CELLULES
PHOTOVOLTAIQUES**

Par

Rabah HENNICHE

Devant le jury composé de :

H. KHALAF	Professeur, U.S.D. de Blida	Président
A. AOUABED	Professeur, U.S.D. de Blida	Examineur
H. LOUNICI	Professeur, E.N.P., Alger	Examineur
M.BELKACEM	Professeur, U.S.T.H.B., Alger	Examineur
M.W. NACEUR	Professeur, U.S.D. de Blida	Rapporteur

Blida, Mai 2010

RESUME

Le HS20 issu de l'industrie de l'unité de développement des technologies du silicium d'Alger après leur utilisation est caractérisé par une charge très élevée en matière solide en suspension "débris de silicium, carbure de silicium, métaux,". Le but de ce travail est d'établir une technique de traitement permettant la réduction de cette charge jusqu'à une limite acceptable pour obtenir un fluide dont les mêmes caractéristiques que le fluide pur.

L'application de la centrifugation a permis de réduire la teneur de la matière en suspension à 30%, tandis que le traitement par les solvants organiques et précisément par le dichlorométhane a permis de réduire la teneur de la matière en suspension à 90% avec les conditions suivantes :

- Rapport dichlorométhane/ slurry = 2:5.
- Température ambiante.
- Temps de traitement = 6 jours.

L'application de l'ultrafiltration a permis de réduire la teneur de la matière en suspension à 98% pour le perméat du slurry brut et à 94% pour le perméat du slurry prétraité avec les conditions suivantes :

- Pression transmembranaire = 1bar.
- Température ambiante.

Mots clés : Panneaux photovoltaïques, Fluides de coupe, Silicium, Régénération.

ABSTRACT

The Industrial Waste HS20 issued from unit of silicon technology development at Algiers is characterized by a high content of solid matter in suspension "waste silicon, silicon carbide, metals etc. " The aim of this work was to find adequate technical processing allowing its purification by solid separation in order to obtain a fluid having the same characteristics as well as the starting one.

Applying the centrifugation cannot allow the reduction of solid content beyond 30%. Whilst, The separation by extraction using organic solvents particularly the use of the dichloromethane has allowed a reduction of this content down to 90% within the following operating parameters:

- The ratio dichloromethane / slurry = 2:5.
- Room temperature.
- Processing time = 6 days.

On the other hand, applying the ultrafiltration has allowed a reduction of this content down to 98% for the permeate of raw slurry and to 94% for the permeate of the pretreated slurry with the following conditions:

- Transmembrane pressure = 1bar.
- Room temperature.

Keywords: Photovoltaic panels, cutting fluids, Silicon, Regeneration.

ملخص

سائل القطع الناتج من وحدة صناعة و تطوير تكنولوجيا السليكون بالجزائر بعد استخدامه يتميز بكمية عالية جدا من المواد الصلبة العالقة "بقايا السليكون ، وكبريد السليكون ، والمعادن". الهدف من هذا العمل هو إيجاد تقنية علاج لتخفيض هذا العبء إلى الحد المقبول للحصول على سائل له نفس خصائص السائل النقي.

تطبيق الطرد المركزي خفض المحتوى من المواد العالقة بنسبة 30 % ، إلا أن المعاملة التي عقدت مع المذيبات العضوية ، وعلى وجه ال خصوص محتوى ثنائي كلور الميثان خفضت نسبة المواد العالقة إلى 90 % حسب الشروط التالية :

- نسبة ثنائي كلور ميثان / السائل المستعمل = 5/2
- درجة الحرارة المحيطة
- زمن = 6 أيام.

تطبيق الترشيح الفائق الدقة قد قلل من محتوى المواد العالقة إلى 98 % بالنسبة لل سائل المستعمل كما هو عليه والى 94 % بالنسبة للسائل المستعمل المعالج مسبقا وفقا للشروط التالية:

- الضغط = 1 جو.
- درجة الحرارة المحيطة.

المصطلحات: . الألواح الضوئية. سائل القطع السليكون. التجديد

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire des applications énergétiques de l'hydrogène à l'institut de chimie industrielle "Université SAAD DAHLAB Blida" en collaboration avec l'unité de développement des technologies du silicium d'Alger. Je tiens donc à remercier en premier lieu mon directeur de thèse le professeur NACEUR, M. W pour la confiance qu'il a placée dans mon travail et pour son encadrement aussi opportun que chaleureux.

Un grand merci à monsieur H. Boutoumi pour sa formidable énergie, son enthousiasme "particulièrement communicatif" et bien sûr son aide dans la réalisation d'une partie de cette étude.

Je tiens à remercier: le Professeur H. KHALAF qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

J'adresse également de chaleureux remerciements à Monsieur A. AOUABED, Professeur à l'Université de Blida, pour son implication d'une part dans l'évaluation de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à monsieur M. BELKECEM, Professeur en USTHB pour avoir accepté de faire partie du jury.

J'exprime aussi ma profonde gratitude à monsieur H. LOUNICI, Professeur à l'ENP pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je terminerai sans oublier de remercier mes amis et tout l'ensemble du personnel du Laboratoire, qui ont contribué à la réalisation de cette thèse de Magister.

Enfin, je dédie ce manuscrit à mes parents, toujours présents, toujours enthousiastes, et sans qui tout ce travail n'aurait pu être réalisé. Je n'oublie pas non plus celui qui m'a soutenu tout au long de l'élaboration de thèse, me supportant dans les moments de doute et m'accompagnant dans les nombreux moments de bonheur.

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION.....	11
1. L'ART DES CELLULES PHOTOVOLTAÏQUE.....	13
1.1. Le photovoltaïque dans le monde.....	13
1.2. L'énergie photovoltaïque.....	14
1.3. Réduction du coût des cellules photovoltaïques.....	19
1.4. Croissance de l'industrie photovoltaïque.....	21
1.5. Production des plaques minces de silicium multicristallin.....	23
Pour les PV	
1.6. L'influence du comportement du slurry.....	26
1.7. Caractéristiques de l'abrasif neuf.....	27
2. FLUIDES DE COUPE : TYPES ET METHODES DE REGENERATION.....	29
2.1. Généralités.....	29
2.2. Différents types de fluides de coupe.....	30
2.3. Additifs ajoutés dans les fluides de coupe.....	37
2.4. Propriétés des huiles.....	41
2.5. Moyens de contrôle des fluides de coupe.....	44
2.6. Spécification des lubrifiants.....	45
2.7. Techniques de régénération des huiles de coupe.....	49
3. ETUDE PRELIMINAIRE DU FLUIDE DE COUPE DE L'UNITE DE DEVELOPPEMENT DES TECHNOLOGIES DU SILICIUM D'ALGER.....	55
3.1. Présentation de l'unité.....	55
3.2. Données techniques sur le type de fluide.....	55
3.3. Caractéristiques physiques du HS20.....	56

3.4. Caractéristiques chimiques du HS20.....	63
3.5. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	65
3.6. Bénéfices / Avantages.....	67
4. REGENERATION DU FLUIDE DE COUPE DE L'UNITE DE DEVLOPPEMENT DES TECHNOLOGIES DU SILICIUM D'ALGER.....	68
4.1. Problématique.....	68
4.2. Essai de centrifugation.....	68
4.3. Essai de traitement chimique.....	70
4.4. Optimisation du rapport dichlorométhane/slurry.....	74
4.5. Conclusion.....	80
5. TRAITEMENT DU FLUIDE DE COUPE PAR UF.....	81
5.1. Introduction.....	81
5.2. Matériels et méthodes.....	81
5.3. Résultats et discussion.....	83
5.4. Analyse de perméat.....	93
5.6. Rendement.....	95
5.7. Conclusion.....	95
CONCLUSION.....	96
APPENDICE A : Liste des symboles et abréviations	
REFERENCES	

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Panneau photovoltaïque	16
Figure 1.2	Cellule photovoltaïque en silicium multicristallin	18
Figure 1.3	Photopile en coupe transversale	19
Figure 1.4	Photographie des conglomérats nettoyés de silicium réutilisé "SoG"	20
Figure 1.5	Évolution de la puissance photovoltaïque crête installée dans le monde ces dernières années	21
Figure 1.6	Potentiel de réduction des Coûts des modules de différentes technologies photovoltaïques pour une production de 10MW _C entre 2000 et 2010.	22
Figure 1.7	Schéma de principe d'une scie à fil	24
Figure 1.8	Formation de copeau par roulement-indentation	25
Figure 1.9	Schéma de l'injection de slurry	27
Figure 1.10	Histogramme de répartition granulométrique abrasif ESK F500	28
Figure 2.1	Types d'huiles solubles	31
Figure 2.2	Tenue de viscosité en cas de cisaillement	49
Figure 2.3	Schéma d'une centrifugeuse à bol plein	53
Figure 3.1	Densité de HS20 en fonction de la température	56
Figure 3.2	Rhéogramme indique le comportement rhéologique du HS20	57
Figure 3.3	Viscosité dynamique absolue du HS20 en fonction de vitesse de cisaillement	58
Figure 3.4	Variation de la viscosité cinématique du HS20 en fonction de la température	60
Figure 3.5	Variation de l'indice de réfraction du HS20 en fonction de la température	62
Figure 3.6	Spectre infrarouge du HS20 pur	66
Figure 4.1	Indice de réfraction en fonction de la vitesse de centrifugation	69

Figure 4.2	Evolution de la turbidité du slurry en fonction du temps de traitement	71
Figure 4.3	Pourcentage de la boue formée pour chaque solvant utilisé	73
Figure 4.4	Evolution de la turbidité du slurry en fonction du temps de traitement à différents pourcentage de dichlorométhane	75
Figure 4.5	L'évolution de l'indice de réfraction en fonction du pourcentage de HS20 pur dans le dichlorométhane	76
Figure 4.6	Spectre infrarouge du HS20 régénéré	78
Figure 5.1	Diagramme schématique du pilote de laboratoire d'UF	82
Figure 5.2	Evolution du flux avec la pression transmembranaire pour une membrane de PES 1kDa pour l'eau ultrapure.	84
Figure 5.3	Evolution du flux au cours du temps pendant l'ultrafiltration du HS20, slurry brut, slurry prétraité " $\Delta P = 1 \text{ bar}$ "	85
Figure 5.4	Evolution du flux avec la pression transmembranaire pour une membrane de PES 1kDa pour : HS20 pur, slurry prétraité, Slurry et après 2h de filtration	86
Figure 5.5	Evolution de t/V avec V pour la détermination de R_m , F_k et l'indice de colmatage "Slurry brut".	89
Figure 5.6	Evolution de t/V avec V pour la détermination de R_m , F_k et l'indice de colmatage "Slurry prétraité".	90
Figure 5.7	Spectre infrarouge du perméat de slurry brut	94
Figure 5.8	Spectre infrarouge du perméat de slurry prétraité	95
Tableau 2.1	Avantages et inconvénients des différentes huiles de base	36
Tableau 2.2	Quelques bandes infrarouges caractéristiques des lubrifiants	47
Tableau 2.3	Classification ISO des huiles industrielles	47

Tableau 3.1	Comparaison entre les caractéristiques physiques du HS20 et polyalkylène glycol PR-type.	67
Tableau 4.1	Caractéristiques des solvants employés	71
Tableau 4.2	Efficacité de traitement du slurry pour les différents solvants employés.	72
Tableau 4.3	Caractéristiques physico-chimiques du HS20 pur et HS20 régénéré.	79
Tableau 5.1	Les valeurs de résistance et leur % de la résistance totale de la membrane PES.	91
Tableau 5.2	Caractéristiques physico-chimiques des deux types de perméat et HS20 pur.	93

INTRODUCTION

IL est clair que la croissance mondiale de la consommation en électricité va encore s'accroître, en raison du développement de l'industrie, du transport, des moyens de communication etc., l'énergie électrique est généralement produite par combustion à partir des ressources non renouvelables "carbone, pétrole, gaz, uranium" dont les délais d'épuisement sont de l'ordre de quelques décennies.

L'énergie photovoltaïque obtenue grâce aux cellules solaires est de plus en plus considérée comme une source d'énergie qui peut contribuer à la production mondiale d'électricité tout en participant au développement durable.

La technologie qu'il faut adopter en Algérie sera plus durable et elle sera basée sur l'énergie solaire. L'élaboration des panneaux photovoltaïques est onéreuse, de ce point de vue et afin de promouvoir la commercialisation des panneaux photovoltaïques il est nécessaire de diminuer les coûts de mise en œuvre des cellules photovoltaïques.

La découpe des lingots de silicium engendre pour la fabrication des plaquettes de silicium des coûts supplémentaires. Une régénération des fluides de coupe "HS20" est souhaitable afin d'assurer le devenir des huiles usagées "HS20 chargé en particules de carbure de silicium et des débris de silicium appelé le slurry" et de réduire les coûts relatifs à la phase de découpe.

A ce propos, une étude en collaboration avec l'unité de développement des technologies du silicium d'Alger est mise en place. Cette étude consiste à régénérer les huiles de coupe des briquettes de silicium en mettant en place une technique de traitement de ces fluides de coupe et apprécier dans quelles mesures ces fluides seront réutilisés. L'inventaire physicochimique des différents constituants de ces fluides de coupe avant et après utilisations sera effectué. Un ensemble de traitement physique et chimique de ce fluide de coupe permettra d'apprécier les possibilités de la réutilisation de ce fluide de coupe.

Notre travail sera mené sur la base des études ci-après :

- Détermination des caractéristiques physiques et chimiques du HS20 pur, à savoir, la densité, la viscosité, l'indice de viscosité, la résistivité, le pH, l'indice de réfraction, l'indice d'acidité et l'indice d'alcalinité.
- Réduction de la concentration des matières en suspension par centrifugation.
- Traitement du fluide de coupe par solvants organiques. Ce point sera consacré à la sélection de meilleur solvant qui donne de bon rendement et qu'il ne fait aucun effet sur les caractéristiques physique et chimique du fluide de coupe, voire sur l'environnement.
- Analyse du fluide de coupe réutilisé. Ce point sera consacré au contrôle de la : densité, viscosité, indice de viscosité, indice de réfraction, pH, résistivité, indice d'acidité, indice d'alcalinité.
- Comparaison entre le fluide pur et celui régénéré et détermination de rendement du fluide régénéré.
- Traitement du slurry brut et prétraité par ultrafiltration, ce processus sera choisi dans le but d'avoir une rétention maximale des particules solides en suspension, en utilisant une membrane organique de polyethersulfone "seuil de coupure 1kDa, diamètre de 62mm".
- Analyse de perméat, Ce point sera consacré au contrôle de la : densité, viscosité, indice de viscosité, indice de réfraction, pH, résistivité, indice d'acidité, indice d'alcalinité.
- Comparaison des fluides réutilisés par les différentes techniques avec le fluide pur.
- Une analyse par spectrométrie infrarouge sera effectuée pour le HS20 pur et les différents fluides réutilisés.

CHAPITRE 1

L'ART DES CELLULES PHOTOVOLTAIQUES

1.1. Le photovoltaïque dans le monde

1.1.1. Les énergies renouvelables

L'utilisation massive des énergies fossiles et fissiles, même si elle a rempli tout le champ de l'activité des hommes d'aujourd'hui, reste un phénomène secondaire à l'échelle de l'histoire humaine, elle apparaît à travers deux pics, l'un au cours de 19^{ème} siècle avec le charbon et la découverte des machines à vapeur, l'autre au 20^{ème} siècle avec le pétrole, le gaz et le nucléaire. Le monde a besoin d'inventer une nouvelle stratégie énergétique, qui pour respecter l'environnement globale, devra d'abord reposer sur la modération et l'efficacité énergétique et inévitablement utiliser les sources renouvelables [1].

L'enjeu énergétique de ces prochaines années est donc triple ; faire face d'une part à la disparition des ressources énergétiques actuelles, et d'autres part, à une demande toujours croissante, tout en préservant notre environnement. Il est clair que ces changements ne se feront pas sans une prise de conscience collective pour consommer moins et mieux, à fin de garantir la satisfaction des besoins des générations futures et diminuer les pollutions.

1.1.2. Le solaire photovoltaïque

La montée en puissance de l'énergie photovoltaïque résulte donc de cette prise conscience née de la nécessité de préserver les ressources naturelles tout en assurant le mieux-être de la population mondiale. Elle devient aujourd'hui une réalité industrielle et économique qui doit relever les défis technologiques avec essentiellement pour régulateurs, des impératifs économiques et budgétaires.

Indépendamment des points communs avec les autres énergies renouvelables, l'énergie solaire photovoltaïque présente plusieurs autres avantages. Tout d'abord, elle est relativement bien répartie à la surface du globe est facilement disponible, ce qui la rend relativement appropriée avec les régions isolées. Ensuite, le caractère modulaire des panneaux photovoltaïques permet un montage simple et adaptable à des besoins énergétiques divers [2].

De plus, les panneaux photovoltaïques exigent peu d'entretien, ils sont fiables et ont relativement une longue durée de vie "25 ans", ce qui rend leurs coûts de fonctionnement très faibles [2]. Enfin, la technologie photovoltaïque, dominée par le silicium, présente des qualités sur le plan écologique, car le produit fini est non polluant, silencieux et n'entraîne pas des perturbations dans le milieu, si ce n'est pas l'occupation de l'espace pour les installations de grandes dimensions. Cependant, avec une intégration correcte dans les bâtiments, l'intrusion visuelle du photovoltaïques peut être minimale [1].

1.2. L'énergie photovoltaïque

1.2.1. Généralités

L'effet photovoltaïque est découvert en 1839 par le physicien français Edmond Becquerel dans une pile constituée par des électrodes de platine et de cuivre oxydé plongeant dans une solution électrolytique acide [1]. Ce qu'il a permis de découvrir que certains matériaux délivraient une petite quantité d'électricité quand ils étaient exposés à la lumière. En 1912, Albert Einstein expliqua le phénomène photoélectrique [3]. Mais l'effet photovoltaïque ne trouve d'application que dans les années 50, avec l'arrivée des semi-conducteurs [2].

La première cellule photovoltaïque a été mise au point en 1954 par des chercheurs du laboratoire Bell aux USA. Cette première cellule était en silicium et avait un rendement de 4,5 % [3].

Nous présentons ici le principe de fonctionnement de ces cellules, les différents types de cellule, l'évolution de l'industrie photovoltaïque, la réduction des coûts de ces cellules, et enfin le procédé de sciage à fil.

1.2.2. Principe de fonctionnement

L'effet photovoltaïque est la transformation directe d'une énergie électromagnétique "rayonnement" en énergie électrique utilisable en continu. A chaque photon, on associe une énergie.

$$E_{ph} = h \nu \quad (1.1)$$

Où ν est la fréquence associée à la longueur d'onde du photon " $\lambda = c/\nu$ avec c la célérité de la lumière dans le vide".

La cellule photovoltaïque n'est sensible que dans un domaine de longueurs d'onde particulier et seul un matériau semi-conducteur dispose de la structure de bande nécessaire à la génération, à partir du rayonnement solaire, de paires électron/trou utilisables [1].

En effet, dans un métal, tous les niveaux supérieurs au niveau de Fermi sont autorisés et toutes les longueurs d'onde sont donc susceptibles d'être absorbées. Cependant les paires électrons/ trou générés se recombinent quasi-instantanément " 10^{-12} à 10^{-13} s", ce qui ne laisse pas la possibilité de les exploiter [3].

Un matériau isolant possède un « gap » d'au moins 8 eV. Le photon incident, pour interagir avec un électron, devra donc fournir une énergie supérieure à 8 eV, ce qui correspond à des $\lambda < 0,15 \mu\text{m}$ "UV", domaine qui ne couvre pas le rayonnement solaire [2].

Dans un semi-conducteur, la structure des bandes de conduction et de valence définissent un gap plus faible que dans les isolants : de 0,3 à 2 ou 3eV. Si le minimum de la bande de conduction coïncide avec le maximum de celle de valence, le gap est dit direct, les transitions sont donc directes et radiatives.

Dans le cas du silicium, le gap est indirect [1] : les transitions électroniques entre les extrema sont obliques. Donc non radiatives puisqu'elles impliquent un changement du vecteur d'onde de l'électron. Les électrons du sommet de la bande de valence peuvent toutefois être directement excités vers le minimum relatif central de la bande de conduction grâce à un photon de plus grande énergie.

Pour que la transition s'effectue dans le gap indirect, il faut qu'un photon soit au préalable absorbé "ou émis" par l'électron, afin que le vecteur d'onde de ce dernier corresponde au maximum de la bande de valence.

Notons que la valeur du gap indirect du silicium est de 1,12eV à 300 K " ce qui correspond à une longueur d'onde de 1107 nm", mais celle du premier gap direct vaut 3,4eV "soit 365 nm".

1.2.3. Les cellules photovoltaïques

L'énergie photovoltaïque résulte de la transformation directe de la lumière du soleil en énergie électrique au moyen de cellules généralement à base de silicium. Pour obtenir une puissance suffisante, les cellules sont reliées entre elles et constituent le module ou panneau photovoltaïque "figure 1.1". En fonction de la puissance désirée, les panneaux eux-mêmes peuvent être assemblés pour constituer un "champ photovoltaïque". Relié au récepteur sans autre élément, la cellule photovoltaïque fonctionne "au fil du soleil", c'est-à-dire que la puissance électrique fournie au récepteur est en fonction de la puissance d'ensoleillement. Elle est donc à son maximum lorsque le soleil est au zénith et nulle à la nuit.

On peut également stocker l'électricité produite dans des accumulateurs pour pouvoir l'utiliser la nuit ou l'injecter dans le réseau électrique traditionnel. Cette technique permet, sous certaines conditions, d'amortir l'installation photovoltaïque et de couvrir tout ou partie des besoins électriques.

L'énergie photovoltaïque permet ainsi d'alimenter des dispositifs de signalisation placés sur des terrains isolés. Elle se présente donc comme une solution particulièrement avantageuse dans les projets de signalisation autoroutière et de balisage terrestre et maritime. Plus généralement, elle devient particulièrement intéressante pour alimenter les sites éloignés du réseau, les applications sont donc nombreuses [4].



Figure 1.1 : Panneau photovoltaïque [4].

1.2.4. Différents types de cellules

La base du système est donc la cellule photovoltaïque, et le matériau, la constituant, est généralement du silicium, pour de nombreuses raisons, notamment d'approvisionnement, de rapport qualité / prix, etc. On peut rencontrer les trois principaux types de cellules décrits ci-dessous :

- les cellules au silicium monocristallin : cette industrie utilise comme matériau initial du silicium à l'état solide qui est fondu, puis refroidi en un seul cristal. Ce procédé de fabrication, fort consommateur d'énergie, n'est plus développé. Cette technique de fabrication permet d'obtenir un rendement de conversion de 15 % [5]. cependant, il représente encore 60 % du marché photovoltaïque mondial "contre 75 % en 1984" et on estime que la part de marché de cette technologie va diminuer au profit des technologies au silicium multi-cristallin et des couches minces [4].
- Les couches minces : le silicium déposé sur du verre en phase gazeuse à basse température donne une structure amorphe. Ce silicium amorphe est utilisé sur des applications nécessitant une faible puissance "modules de puissance 10 W ou calculatrice solaire" [5].

Son rendement de conversion est de l'ordre de 6 %, 10% des applications PV mondiales utilisent des couches minces. D'autres technologies de couches minces sont encore en développement industriel, elles utilisent d'autres matériaux que le silicium. Parmi ces matériaux, on trouve le tellure de cadmium "CdTe" et le di-Sélénure de Cuivre Indium CuInSe_2 "CIS" [5].

- Le silicium multi-cristallin, elle présente, à l'heure actuelle, le meilleur rapport rendement de conversion/coût de fabrication "inférieur à celui du silicium monocristallin", avec un fort potentiel d'amélioration. Le principe d'obtention du silicium multi-cristallin consiste, après fusion, à faire croître un lingot de façon directionnelle du bas vers le haut, lui donnant une structure colonnaire multi-cristalline à gros grains. Caractérisé par son rendement énergétique et sa stabilité dans le temps, ce procédé permet de fabriquer une cellule multi-cristalline d'un rendement de conversion de 14 %

à partir des plaques les plus minces de l'industrie photovoltaïque "figure 1.2", la quantité de matériau utilisée est donc réduite. Ce point est essentiel face aux besoins croissants de silicium de bonne qualité.

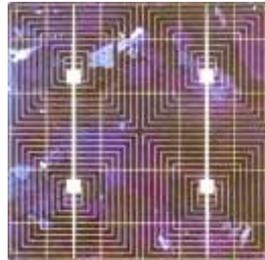


Figure 1.2 : Cellule photovoltaïque en silicium multicristallin [5].

1.2.5. La conversion photovoltaïque

Les cellules photovoltaïques ou photopiles sont fabriquées, comme les transistors ou les puces des ordinateurs, à partir de matériaux semi-conducteurs. Ces matériaux ont des propriétés de conduction électriques intermédiaires entre celles des métaux et des isolants, mais, ont surtout la propriété de convertir la lumière qu'ils reçoivent en charge électriques. On peut représenter ces cellules comme des diodes plates sensibles à la lumière. La figure 1.3 représente la coupe transversale d'une photopile en silicium massif, c'est une plaquette ronde ou carrée d'une taille de l'ordre de 10 cm et de quelques dixièmes de millimètres d'épaisseur, elle est constituée par la jonction d'une couche mince " $< 1 \mu\text{m}$ " de silicium de type négatif **n** "avec des électrons en excès" et d'une lame de silicium "quelques centaines de μm " de type positif **p** "avec un défaut d'électrons ou un excès de trous".

Lorsque leur énergie est suffisante, les photons du rayonnement solaire incident libèrent des électrons de la couche **p** qui rejoignent alors la couche **n** par le circuit placé aux bornes de la photopile, créant ainsi un courant électrique.

Comme nous l'avons vu précédemment, des réductions de coût seront nécessaires à la diffusion massive de cette technologie. Mais alors qu'en électronique, pour diminuer le coût du matériau, les circuits sont miniaturisés dans les trois directions, dans le cas du photovoltaïque, il s'agit de capter un flux

d'énergie par définition proportionnel à la surface de captage. Pour diminuer le poids et donc le coût du matériau dans la photopile, on ne peut donc ajuster qu'un seul paramètre : **l'épaisseur** [6].

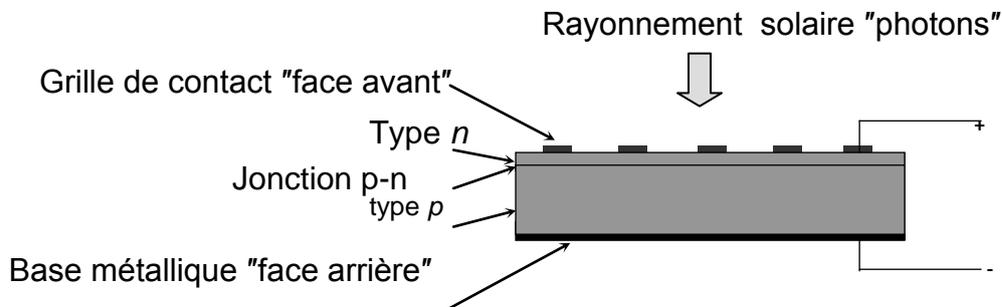


Figure 1.3 : Photopile en coupe transversale.

1.3. Réduction du coût des cellules photovoltaïques

D'après Wim, Sinke [7], de 8% dans les années 80, le rendement énergétique actuel des cellules PV varie de 11% à 17%, ce qui demeure encore faible pour assurer la rentabilité du secteur étant donné le coût de fabrication. L'avenir du secteur dépend fortement de la recherche, tant pour augmenter les performances "des rendements de 25% à 45% à l'horizon 2030", que pour réduire les coûts de production des procédés de fabrications actuels.

Les chercheurs de CrystalClear [5,7], explorent pour l'exemple essentiellement deux pistes. La première est l'emploi de nouveaux types de silicium, comme le silicium de catégorie solaire "solar-grade", moins purifié et donc moins onéreux et le second est la minimisation des quantités utiles de silicium, notamment par la diminution des pertes au découpage et l'amélioration de l'architecture des cellules.

Réduire les coûts permet aussi de limiter l'impact environnemental de la production. En effet, en réduisant les quantités de silicium utilisées, on réduit aussi le temps de remboursement d'énergie. Le temps de fonctionnement produisant l'équivalent de l'énergie nécessaire à la fabrication qui est aujourd'hui de un à deux ans.

Les travaux de Luque. A [8] et Khattak, C.P. [9], ont permis de montrer que la plaque compte pour plus de 65% du prix de revient des piles solaires, mais cependant, il est constaté que plus de 40% du silicium "pur" est gaspillé durant la phase de découpage. Ce silicium perdu est connu sous l'épithète « la perte de Kerf », se retrouve sous forme de boue mélangée au fluide de coupe et aux particules abrasives de carbure de silicium "SiC",

Wang, T.Y. Lin, Y.C., Tai, C.Y., Sivakumar, R., Rai, D.K., Lan, C.W. [10] se sont intéressés à la réutilisation du silicium de perte de Kerf "figure 1.4" Ils ont montré que :

- Le rendement global du silicium réutilisé était de 45%.
- Le silicium réutilisé possède des propriétés de silicium de catégorie solaire et peut être employé pour les applications de pile solaire.
- La meilleure efficacité de conversion d'énergie des piles solaires faites à partir du silicium réutilisé est de 11.3% avec " $V_{sc} = 503\text{mV}$ et $J_{sc} = 37.2 \text{ mA/cm}^2$ ", ce qui est comparable à celle de lingot pur de silicium " $\eta = 11.6\%$, avec $V_{sc} = 513\text{mV}$, $J_{sc} = 28.9 \text{ mA/cm}^2$ ".



Figure 1.4 : Photographie des congglomérats nettoyés de silicium réutilisé "SoG" [10].

1.4. Croissance de l'industrie photovoltaïque

Au cours des dernières années, l'industrie photovoltaïque connaît une croissance économique forte dans le monde entier, ce qui a entraîné une augmentation de la puissance photovoltaïque crête installée. La puissance cumulée installée approche 300MW_C en l'année 2000 [11], comme on peut le voir dans la figure 1.5.

Les évaluations indiquent une puissance photovoltaïque crête de l'ordre de 600MW_C pendant l'année 2005 et près de 2000MW_C pendant l'année 2010 [11].

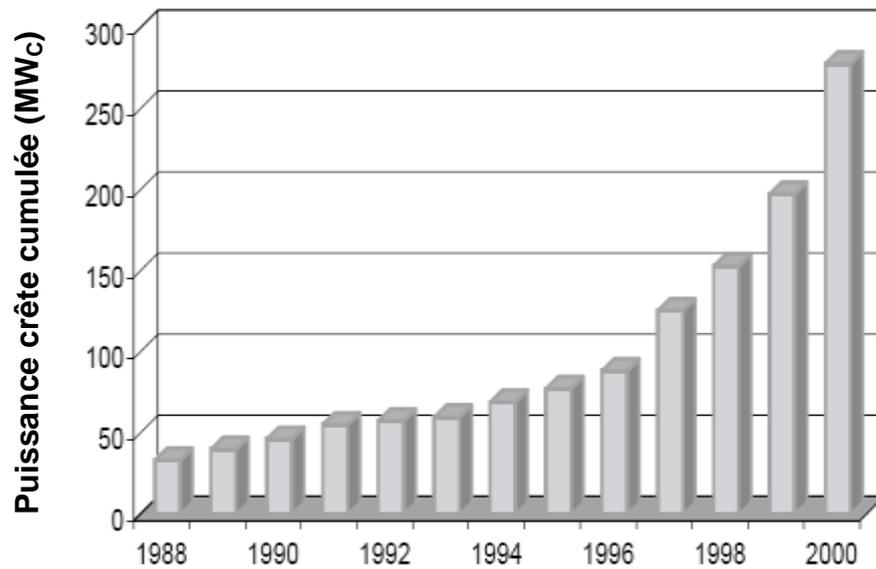


Figure 1.5 : Évolution de la puissance photovoltaïque crête installée dans le monde ces dernières années [11].

1.4.1. Silicium multi-cristallin pour l'industrie photovoltaïque

La préférence pour le silicium multi-cristallin peut être expliquée en regardant les résultats d'une étude récemment publiée par Fantis, L et al [12], ils ont estimé le potentiel de réduction des coûts des modules photovoltaïques pour différentes technologies de PV basées sur la production normalisée de 10 MW_C/année.

Les principaux résultats de cette étude sont résumés dans la figure 1.6, montrent que la technologie de silicium multi-cristallin, actuellement ayant le plus bas coût de revient de 2.10 $\$/W_C$, peut atteindre 1.15 $\$/W_C$ vers l'horizon 2010, et peut devenir même concurrentielle avec les technologies des couches minces.

Cependant, les plaques de silicium cristallines sont le matériel préféré pour la production de PV. Les technologies de PV basées sur les plaques mono- et multi-cristallines ont une part plus de 80% des modules photovoltaïques installés dans le monde entier. Les raisons principales de cette dominance de silicium cristallin est la maturité de la technologie de production liée à ce type de matériel et aux coûts de production directs inférieurs, comparé à d'autres technologies photovoltaïques. Cette observation se tient particulièrement pour le silicium multi-cristallin, qui est devenu le matériel le plus préféré pour la production de PV en dernières années avec une part totale de 51% des modules photovoltaïques installés en l'année 2000 [11].

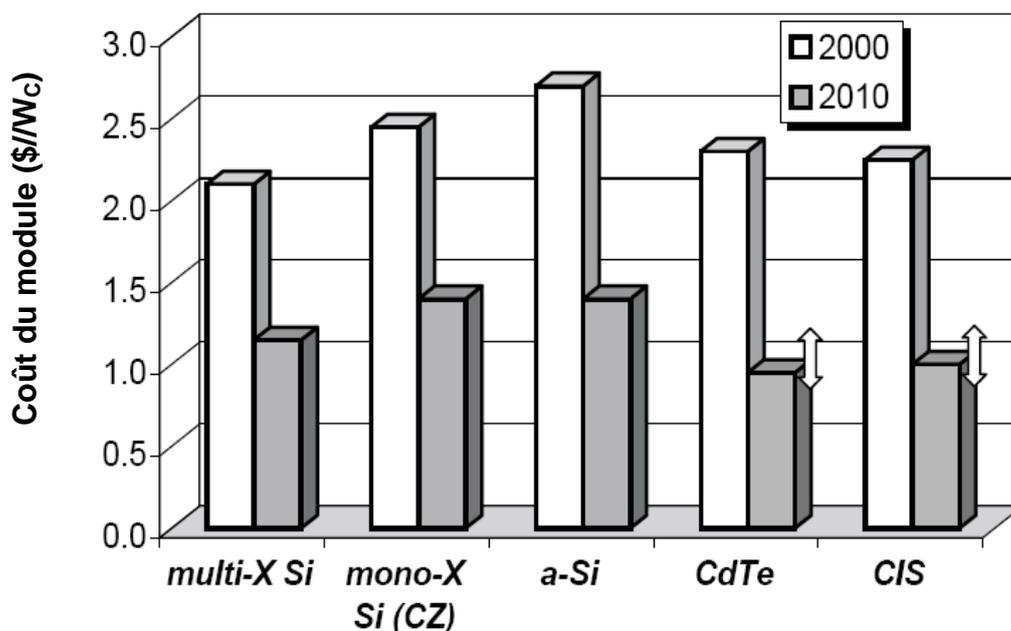


Figure 1.6 : Potentiel de réduction des Coûts des modules de différentes technologies photovoltaïques pour une production de $10M W_C$ entre 2000 et 2010 [12].

Par suite des données ci-dessus présentées au sujet de la croissance de l'industrie de PV en général et au potentiel de réduction des coûts associé aux modules de silicium multi-cristallin, Frantzis, L et al [12] ont conclu que la technologie multi-cristalline de PV continuera à jouer un rôle important à l'avenir.

1.5. Production des plaques minces de silicium multi-cristallin pour les PV

Les semi-conducteurs comme le silicium étant des matériaux ayant des propriétés mécaniques différentes de celles des matériaux courants tels les métaux et alliages du fait de la nature même de leurs liaisons interatomiques "covalentes", leur usinage sera lui aussi souvent particulier et fera plutôt appel à des techniques utilisées pour les matériaux de très grande dureté et fragilité comme les céramiques. De plus, ces matériaux étant souvent chers, le but de la recherche est de minimiser les pertes de matière, liées par exemple à l'épaisseur du trait de découpe [13]. Nous allons exposer la méthode principale de sciage de semi-conducteur "silicium multi-cristallin" utilisée dans l'industrie, qui est toujours en développement. Cette méthode est appelée le sciage à fil.

1.5.1. Le sciage à fil

Le principe de cette technique consiste à utiliser un fil d'acier de diamètre de l'ordre de 0,2 mm fourni par une bobine émettrice enroulé plusieurs centaines de fois sur quatre guide-fil formant ainsi une nappe. Ce fil, entraîné à une vitesse d'une dizaine de mètres par seconde sert de véhicule à un mélange d'huile et d'abrasif "carbure de silicium grade F500" "appelé « slurry »" déversé sur la nappe qui coupe et rode le bloc de silicium qui traverse la nappe. La figure 1.7 illustre le principe du procédé, montrant les quatre guide-fil supportant la nappe, les bobines émettrice et réceptrice de fil, et une brique de silicium traversant cette nappe.

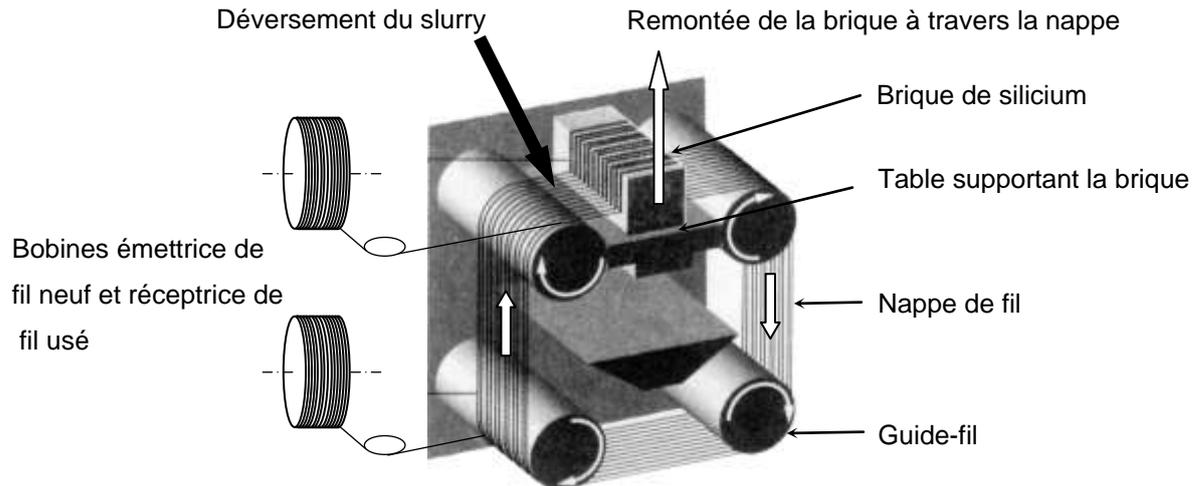


Figure 1.7 : Schéma de principe d'une scie à fil [13]

Les grains d'abrasif "carbure de silicium" sont emprisonnés entre le fil et le bloc de silicium, ils enlèvent ainsi des fragments de matière par divers mécanismes, fragments évacués ensuite par le slurry. L'épaisseur des plaques est déterminée par le pas des fils de la nappe.

Le principe du sciage à fil est utilisé dans de nombreuses applications : c'est en effet un des rares moyens de découper des matériaux très durs ou très fragiles, comme les verres ou les céramiques. Il existe ainsi de nombreuses scies à fil, généralement de petites dimensions et de tous les types.

Ces scies fonctionnent souvent avec un fil diamanté, c'est à dire avec des abrasifs fixés sur le fil, ce qui simplifie considérablement les mécanismes. En revanche, l'application photovoltaïque nécessite des scies de grandes dimensions, des bobines de fil de plusieurs centaines de kilomètres, une régulation des principaux éléments en température et des débits de slurry très importants pour assurer la présence d'abrasifs à l'endroit de la découpe à chaque instant. Toutes les évolutions de cette technique ont été réalisées essentiellement de manière empirique : optimisation des différents paramètres, choix des abrasifs "nature et taille", de l'huile, etc.

1.5.2. Etude bibliographique

Le sciage à fil étant avant tout un procédé industriel et dont le développement est relativement récent, toutes les recherches apparemment engagées sont appliquées, et menées dans un contexte de secret professionnel. Il y a également très peu de publications récentes relatives à ce sujet dans la littérature.

Un certain nombre de publications qui tentent d'expliquer les phénomènes mis en jeu dans ce procédé sont parues, néanmoins restent très généralistes et parfois éloignées de la réalité. Kao et al. [14] ont essayé de modéliser l'enlèvement de matière "silicium" par les grains d'abrasif "carbure de silicium". Les auteurs présentent le sciage à fil comme un procédé d'usinage par abrasifs libres "FAM : Free Abrasive Machining" qui est en fait l'abrasion trois corps, ou abrasion par des particules libres entre les deux surfaces.

Pour ces auteurs, le processus d'abrasion trois corps est dominant. Il se traduit par le roulement des particules abrasives entre le fil et le silicium et par des indentations du silicium, ce mouvement de roulement-indentation générant les copeaux comme le montre la figure 1.8.

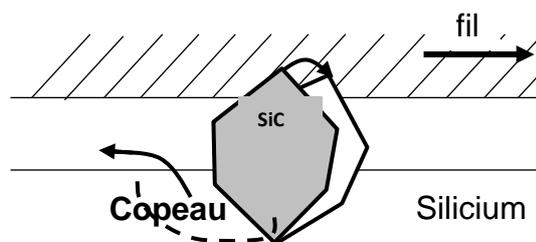


Figure 1.8 : Formation de copeau par roulement-indentation [14].

La validation de cette hypothèse suppose que la distance séparant le fil de la surface de silicium "i.e. l'épaisseur du film de slurry", soit inférieure à la taille moyenne des abrasifs puisque la particule doit indenter les deux surfaces ; ce qui souvent est loin d'être le cas.

De plus, ils ont avancé que le taux d'enlèvement de matière total est en fonction de la concentration de l'abrasif dans le slurry et de la vitesse du fil. Ceci est valable pour le fil, mais en ce qui concerne la concentration d'abrasif, il est démontré que lorsqu'une certaine concentration est atteinte, le taux d'enlèvement de matière n'augmente plus [15].

Huffstutler et al, qui en 1967 ont étudié les performances d'une scie à fil expérimentale [16]. Celle-ci consiste en un fil fermé tendu à 0,4 N environ enroulé sur deux poulies distantes de 26 cm et entraînées par un moteur. Un slurry "mélange de 20 g d'eau, 120 g de glycérol et 70 g de carbure de silicium" est déversé sur ce fil qui va pouvoir découper un échantillon de petite taille. Ils étudient alors l'influence sur la vitesse de coupe de divers paramètres tels que la vitesse du fil "de 100 à 600 cm/s", le rapport diamètre du fil sur taille de l'abrasif, la force normale et la dureté du matériau.

1.6. L'influence du comportement du slurry

Le mélange abrasif utilisé pour le sciage à fil et appelé slurry est donc constitué de grains de carbure de silicium d'une taille moyenne d'environ 13 μm en suspension dans une huile minérale de coupe classique. La formulation de ce slurry est très importante, puisqu'il doit remplir un certain nombre de conditions : il doit notamment s'infiltrer correctement dans le trait de scie, tout en mouillant correctement le fil afin d'être entraîné à une vitesse correcte pour permettre la découpe. Le schéma représenté sur la figure 1.9 montre le haut de la scie : les deux guide-fils supérieurs, la nappe en coupe, les deux assemblages de silicium en cours de découpe et les buses d'alimentation de slurry. La partie basse de la scie est identique, six buses au total déversent donc le slurry en permanence à cause du défilement alternatif du fil "back & forth" : la nappe de fil doit être alimentée en slurry juste avant d'entrer dans l'assemblage de silicium pour que, malgré le ruissellement, de l'abrasif soit présent sur toute la largeur du bloc [5].

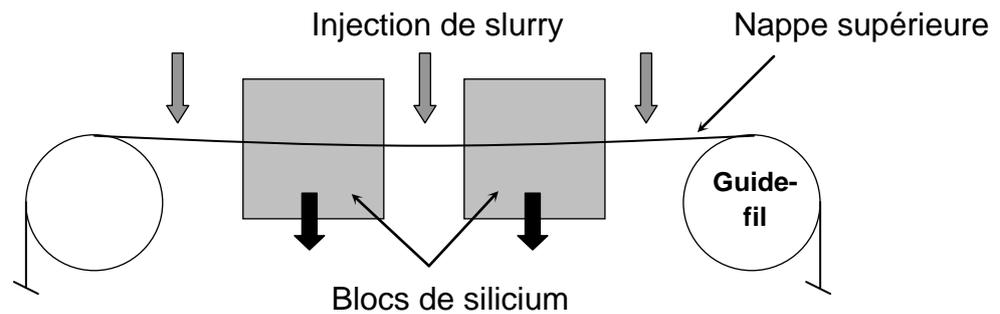


Figure 1.9 : Schéma de l'injection de slurry [5].

1.7. Caractéristiques de l'abrasif neuf

Le carbure de silicium est obtenu à partir de la silice "réaction entre du sable (SiO_2) et du coke à 2000°C ", broyage, tamisage et sédimentation. Il est de couleur grise, de densité 3,21, de dureté 2500 H_v . Il ne fond pas, mais se dissocie à partir de 2300°C . Le grade F500 utilisé correspond à une part dominante des grains "> 50%" de taille comprise entre 11,8 et 13,8 μm .

1.7.1. Répartition granulométrique

L'abrasif fourni à Photowatt par ESK est un mélange de grains plutôt compacts et de grains plutôt allongés, voire aciculaires. Une étude réalisée à Photowatt a fourni la répartition de la taille des grains [17]. La dimension maximale de 273 grains a été mesurée. Ces mesures qui donnent une moyenne de $13,14 \pm 4,95 \mu\text{m}$ ont été regroupées sur la figure 1.10. Elles donnent une taille mini de 4 μm et une taille maxi de 38 μm .

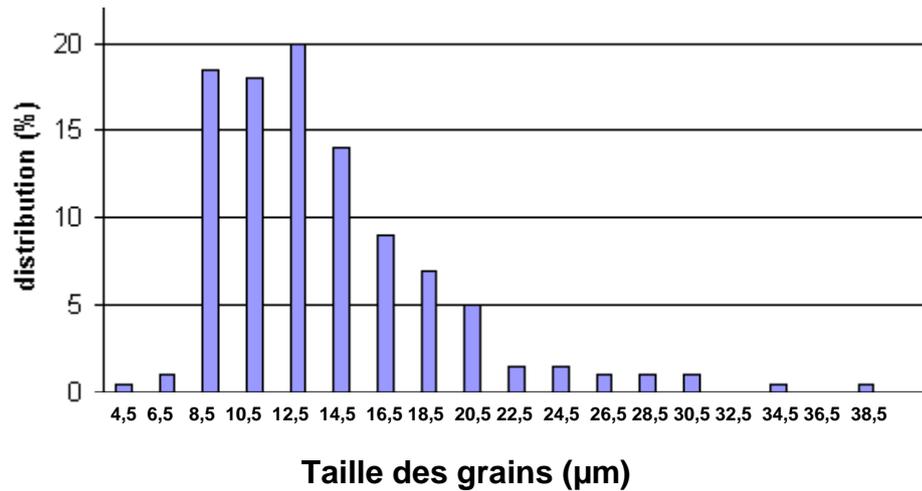


Figure 1.10 : Histogramme de répartition granulométrique – abrasif ESK F500 [17].

Cet histogramme montre que la part dominante des grains se situe entre 11,8 et 13,8 µm, 19% des grains ont une taille supérieure à 18,5 µm, et 28 % des grains ont une taille supérieure à 16,5 µm.

Desa et al [18] ont réalisé une étude sur l'abrasion de céramiques avec six fluides différents et quatre additifs. Ils ont ainsi classé ces fluides par le taux d'enlèvement de matière qu'ils produisent, montrant ainsi le caractère critique du lubrifiant. Ils ont conclu donc que l'action chimique du fluide peut être importante et peut notamment améliorer sensiblement l'état de surface produite.

CHAPITRE 2

FLUIDES DE COUPE : TYPES ET METHODES DE REGENERATION.

Ce chapitre introduit le cadre dans lequel s'inscrit ce travail : le domaine des huiles de coupe. Nous aborderons les différents types des huiles de coupe solubles, ainsi ses caractéristiques. De même, nous donnerons les différents types d'additifs ajoutés dans la formulation des huiles de coupe et enfin un aperçu des techniques de régénération courantes des huiles de coupe.

2.1. Généralités

Les fluides de coupe sont des fluides qui, appliqués par arrosage sur la partie active d'un outil, facilitent l'opération de découpage et contribuent ainsi à : augmenter la durée de vie de l'outil, à réduire la puissance consommée, et à l'obtention d'un bon état de surface. Ils sont appelés aussi huiles solubles ou fluides d'usinage aqueux. Les fluides de coupe ne sont pas dilués avec de l'eau, mais peuvent toutefois contenir d'autres produits d'addition appelés additifs ou dopes [19].

Les fluides de coupe sont des liquides plus ou moins visqueux formulés à partir d'un produit de base et d'additifs. Le produit de base peut-être une huile minérale, une huile grasse, un hydrocarbure, un fluide de synthèse, etc. Parmi, les additifs, on trouve des agents tensioactifs, des agents extrême pression, des agents anticorrosion, des bactéricides, des agents d'onctuosité, des anti-moussants, etc [20].

Les fluides de coupe sont largement utilisés par les secteurs mécanique et métallurgique. Au cours de leur utilisation ; les huiles de coupe se chargent progressivement en particules métalliques, en boues de rectification, en huiles étrangères, voire en bactéries et doivent être rechangés périodiquement.

Le fluide de coupe doit remplir un grand nombre de fonctions; les deux principales sont la lubrification et le refroidissement. Il peut aussi protéger contre la corrosion, aider à l'évacuation des copeaux, prolonger la durée de vie des outils et réduire la consommation des machines. Les fluides de coupe sont séparés en deux catégories principales:

Les huiles entières, généralement sans eau, sont employées lorsque la propriété majeure recherchée est la lubrification. Les fluides aqueux, sont préférés lorsque la propriété majeure recherchée est le refroidissement. Ils sont utilisés sous la forme d'émulsions, de microémulsions ou de solutions vraies d'huile dans l'eau [20].

2.2. Différents types de fluides de coupe

Pour assurer une fonction de refroidissement efficace dans une opération donnée, on doit sélectionner un lubrifiant approprié en prenant soin de choisir le grade de viscosité le plus bas possible afin de maximiser la dissipation de chaleur.

Puisque l'eau est la substance ayant la meilleure conductivité thermique, les huiles et les produits synthétiques solubles dans l'eau sont particulièrement appropriés pour les opérations de découpage nécessitant l'enlèvement de grandes quantités de matière [21].

On peut citer :

2.2.1. Les huiles solubles à base minérale

Les bases utilisées actuellement sont des hydrocarbures de diverses familles issus presque exclusivement de la distillation du pétrole. On y ajoute toutes sortes des produits et additifs qui leur confèrent de meilleures propriétés en fonction de l'usage prévu.

Les huiles à base minérale appartiennent aux diverses familles d'hydrocarbures et possèdent des propriétés fort différentes :

- paraffiniques "molécules à chaîne droite" : ils sont stables à l'oxydation, peu agressifs pour les élastomères, dotés d'un bon indice de viscosité "variation de viscosité relativement faible avec la température", mais certains constituants cristallisent dès la température ordinaire.
- isoparaffiniques "molécules à chaînes ramifiées" : ils résistent bien à l'oxydation, sont peu agressifs pour les élastomères, se comportent mieux à froid que les précédents, mais leur indice de viscosité est plus faible.

- naphténiques "chaînes cycliques saturées" : ils sont moins stables à l'oxydation, plus agressifs pour les élastomères, mais possèdent de très bonnes caractéristiques d'écoulement aux basses températures malgré un indice de viscosité plus faible.
- aromatiques "chaînes cycliques non saturées" : très oxydables, dotés d'un très mauvais indice de viscosité, leur comportement est catastrophique en lubrification et ils sont éliminés dès le raffinage.

Les bases paraffiniques sont généralement préférées mais on utilise les naphténiques pour certaines applications particulières : froid, huiles de coupe ... En outre, l'adsorption d'hydrocarbures diminue, d'autant plus, le frottement que les chaînes moléculaires sont plus longues [19].

Il existe quatre types d'huiles solubles, déterminés en fonction de la concentration en huile minérale [22] :

- huiles solubles traditionnelles "figure 2.1a" : huile minérale > 70 %.
- émulsions "figure 2.1b" : huile minérale > 40 %.
- fluides semi-synthétiques "figure 2.1c" :huile minérale < 40 %.
- fluides synthétiques "figure 2.1d" :pas d'huile minérale.

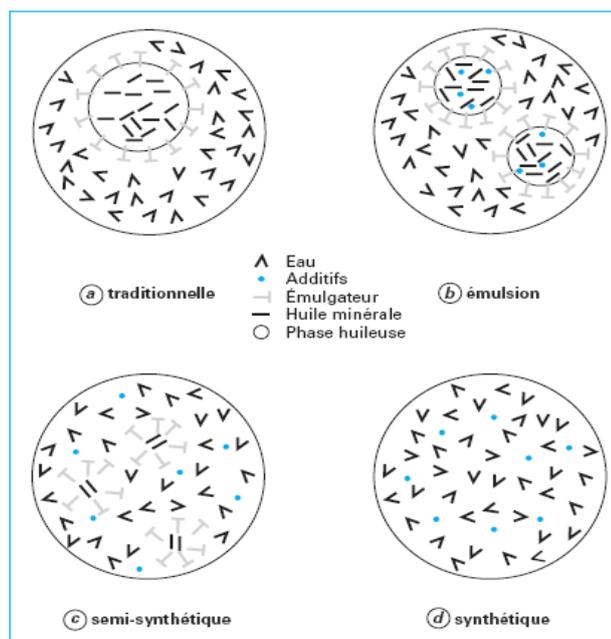


Figure 2.1 : Types d'huiles solubles [22].

- Huiles solubles traditionnelles : Les huiles solubles traditionnelles donnent des émulsions laiteuses très blanches et grossières : la taille des micelles est inférieure à 10 μm "moyenne : 3,5 μm ". Elles ne contiennent pas d'agents lubrifiants spécifiques. Leur composition est basée sur une forte teneur en huile pour la protection anticorrosion.
- Émulsions : Ce type d'huile donne des émulsions blanches laiteuses. Ce sont des macro-émulsions : la taille des micelles est comprise entre 1 et 10 μm . Elles contiennent généralement des additifs EP et antiusure pour permettre des opérations moyennes et/ou sévères et obtenir un bon état de surface. Elles présentent d'excellentes propriétés anticorrosion.
- Fluides semi-synthétiques : Les fluides semi-synthétiques donnent des microémulsions translucides, avec une taille de micelles inférieure à 1 μm . Ils sont plus faciles à émulsionner que les émulsions. Leurs propriétés sont excellentes :
 - longue durée de vie.
 - excellente biostabilité.
 - bonnes propriétés de refroidissement.
 - bonnes propriétés anticorrosion.

Les fluides semi-synthétiques sont typiquement produits sous la forme concentrée avec l'huile comme phase continue. Ces fluides concentrés sont alors dilués à une concentration 5-10% dans l'eau avant l'utilisation [19].

- Fluides synthétiques : La solution chimique est transparente. Tous les composés sont solubles dans l'eau ; on trouve fréquemment des produits de synthèse "polyglycols...". Leurs propriétés sont :
 - fort refroidissement et détergence ;
 - faible moussage ;
 - excellente biostabilité ;
 - bonnes propriétés anticorrosion ;

Les fluides synthétiques peuvent être utilisés à faible concentration. Ils sont sans influence en termes de stabilité physique ou chimique. Ils peuvent générer des résidus gommeux. Enfin, il existe un risque d'incompatibilité avec les joints, les élastomères [21].

2.2.2. Huiles de base synthétiques

Dans le cas de l'huile synthétique, on fabrique la molécule dont on a précisément besoin, si bien que l'on obtient une huile de base dont le comportement est voisin de celui d'un corps pur. En créant un produit dont les propriétés physiques et chimiques sont prédéterminées, on fait mieux que la nature. On rajoute ensuite les additifs nécessaires pour répondre à un service voulu.

Ces huiles sont radicalement différentes des huiles minérales. Avoir la chaleur spécifique élevée et l'excellente conductivité thermique. La plupart des lubrifiants synthétiques dérivent de trois types principaux : les esters, les polyglycols, les hydrocarbures de synthèses. Cependant, elles sont chères à produire et leur disponibilité dans le monde est limitée. De plus, le choix d'un lubrifiant synthétique dépend du problème posé. Ci-dessous quelques familles d'huiles de synthèse [23].

- Les esters

Ils résultent de la réaction d'un alcool et d'un acide organique.



Les esters sont caractérisés par de bonnes propriétés physiques : faible volatilité, indice de viscosité élevé, basse point d'écoulement, fluidité à basse température, point d'éclair plus élevé qu'une huile minérale.

En réalité, on utilise plus particulièrement des diesters ou des polyol-esters. A noter également l'existence d'esters dérivant de l'acide phosphorique. Leur principale qualité résulte de leur résistivité à l'oxygène, donc à l'ignition. Ils sont utilisés comme fluides difficilement inflammables. Leur stabilité thermique est cependant limitée à 160° C environ.

Exemples d'utilisation : graisse, turbine à gaz, aviation, utilisé comme additif "pouvoir lubrifiant élevé".

- Les Polyalkylène glycols

Ce sont des polymères linéaires possédant des fonctions alcools "polyéthylène glycols" ou autres groupements chimiques "polypropylène glycol". Ces produits ont des propriétés physico-chimiques intéressantes "Bonnes propriétés lubrifiantes, point éclair élevé. Haut indice de viscosité : 100 à 200, faible volatilité, bonne stabilité thermique". Comme ils ne sont pas miscibles aux bases minérales, on doit les utiliser purs. Ils sont fabriqués dans une large gamme de viscosités. La plupart des fluides synthétiques contiennent les polyglycols et l'eau complétés par les additifs "extrême pression, biocides, détergents, etc..".

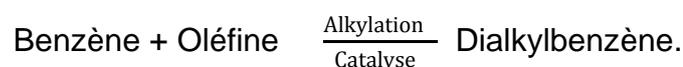
Exemples d'utilisations : Polyglycols soluble à l'eau : fluide difficilement inflammable, fluide de découpage ... Polyglycols insoluble à l'eau : fluide de frein, lubrifiant moteur, lubrifiant engrenage.

Les polyalkylène glycols ont une propriété exceptionnelle, ce sont des substances très stables, même durant des périodes prolongées à haute température, et n'ont en conséquence que très peu tendance à former des dépôts. Les produits de décomposition qui peuvent apparaître sont solubles dans le lubrifiant et n'ont pas tendance à se fractionner et à se transformer en boue, ni à contribuer à la formation de vernis. De plus, ils sont peu toxiques et biodégradables s'ils contiennent une forte proportion d'oxyde d'éthylène [21].

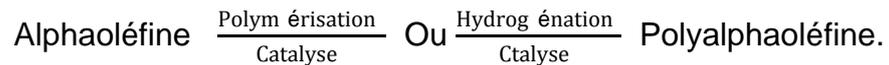
- Les hydrocarbures synthétiques

Deux types principaux d'hydrocarbures synthétiques peuvent fournir des lubrifiants :

- Ceux issus par Alkylation de benzène :



- Ceux préparés par polymérisation d'oléfine à longue chaîne est appelée polyalphaoléfine ou "PAO".



Les hydrocarbures de synthèse ont des propriétés physiques et chimiques exceptionnelles et entrent donc dans de nombreuses applications. On peut citer leur utilisation dans les moteurs thermiques, l'hydraulique, les engrenages, les paliers, les circuits frigorifiques, les pompes à chaleur. Ils peuvent être fabriqués dans toutes les échelles de viscosité courantes et leur composition chimique, les rend miscibles en toutes proportions avec les huiles minérales. Leur inertie chimique les rend compatibles avec les différents élastomères, les peintures, les pâtes à jointes, d'où leur large plage d'utilisation.

- Silicone

Inerte chimiquement, grande résistance à la chaleur et à l'oxydation. Hydrophobe, indice de viscosité élevé, bonne propriété à froid. Incompatibilité chimique avec de nombreux additifs.

Exemples d'utilisations : graisse, fluide hydraulique.

De ce fait, les lubrifiants synthétiques ouvrent une ère nouvelle dans le vaste domaine de la lubrification. Pratiquement tous les secteurs utilisent depuis plusieurs années ces lubrifiants de synthèses : industrie, aviation, marine, automobile, travaux publics.

2.2.2.1. Des performances supérieures

Contrairement aux huiles issues du pétrole, les huiles synthétiques s'obtiennent par réaction de plusieurs composants et offrant des performances lubrifiantes nettement supérieures à celles des huiles minérales : viscosité bien définie à températures basses et élevées, bonne résistance à l'oxydation, faible volatilité, indice de viscosité généralement élevé. C'est dire l'intérêt et l'importance de ces produits [23]. Les avantages et les inconvénients des différentes huiles de base sont mentionnés dans le tableau 2.1 :

Tableau 2.1 : Avantages et inconvénients des différentes huiles de base [24].

Huiles de base	Avantages	Inconvénients
Huiles minérales	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Faible prix ◆ Large gamme de viscosité ◆ Bon pouvoir lubrifiant ◆ Compatibilité avec épaississants et additifs 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Températures d'emploi limitées (de -20 °C pour les paraffiniques jusqu'à $120\text{ à }160\text{ °C}$ selon la viscosité) ◆ Oxydation à partir de $120\text{ à }160\text{ °C}$
Esters	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Fluidité à basses températures (-60 °C) ◆ Très bon pouvoir lubrifiant ◆ Bonne stabilité thermique ◆ Bonne solubilité des épaississants et additifs ◆ Compatibles avec huiles minérales, PAO, PAG 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Surtout disponibles en qualité fluide ◆ Attaque de certains élastomères, plastiques et peintures ◆ Grande diversité de structures nécessitant une sélection rigoureuse ◆ Prix élevé
Polyalkylène glycols (PAG)	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Très bon pouvoir lubrifiant ◆ Bon comportement à chaud (peu de dépôts) ◆ Indice de viscosité très élevé ◆ Bas point d'écoulement ($-20\text{ à }-50\text{ °C}$) 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Affinité pour l'eau ◆ Attaque de certains élastomères et peintures ◆ Non miscible avec huiles minérales, PAO et nombreux additifs ◆ Prix relativement élevé
Dialkylbenzène (DAB)	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Fluidité à basses températures (-40 °C) ◆ Prix moyen ◆ Bonne solubilité des savons et des additifs 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Gamme de viscosité réduite ◆ Volatilité élevée ◆ Attaque de certains élastomères et peintures ◆ Pouvoir lubrifiant limité
Polyalphaoléfine (PAO)	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Bonne résistance à la thermo-oxydation ◆ Fluidité à basses températures (-50 °C) ◆ Faible volatilité ◆ Indice de viscosité élevé ◆ Compatibles avec huiles minérales et esters 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Solubilité limitée des épaississants et des additifs. ◆ Pouvoir lubrifiant moyen ◆ Prix relativement élevé
Silicones	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Très haute stabilité thermique ◆ Excellent indice de viscosité ◆ Fluidité à basses températures (jusqu'à -70 °C) ◆ Grande inertie chimique ◆ Faible volatilité ◆ Non toxique 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Très faible pouvoir lubrifiant vis-à-vis des métaux ◆ Prix élevé à très élevé ◆ Incompatible avec la plupart des autres huiles et additifs

2.3. Additifs ajoutés dans les fluides de coupe

Les principaux additifs utilisés dans les fluides de coupe sont :

2.3.1. Éthers de glycol

Ils assurent la liaison entre la phase organique et la phase aqueuse du concentré. C'est un tiers solvant qui stabilise le concentré. Cette famille comprend plus de trente composés, utilisés dans les produits grand public et dans l'industrie. Seuls quatre d'entre eux sont toxiques et interdits dans les produits à usage domestique [23]. ; Ce sont :

- le méthyl glycol ;
- l'acétate de méthyl glycol ;
- l'éthyl glycol ;
- l'acétate d'éthyl glycol.

Dans les produits industriels, seuls les glycols de faible masse molaire peuvent présenter des risques importants. Les autres peuvent entraîner des troubles de la composition sanguine, mais ces effets ne sont pas irréversibles. Ces troubles sont plus ou moins marqués en fonction de la concentration d'éther de glycol dans le produit et de l'exposition à celui-ci "peintures, imprimerie..." [22].

L'utilisation des éthers de glycol est courante dans les produits suivants :

- cosmétiques ;
- peintures, vernis, diluants ;
- colles, encres ;
- produits d'entretien, liquides de refroidissement ;
- fluides de coupe, dégraissant.

2.3.2. Biocides

Leur but est de protéger les fluides aqueux contre le développement des micro-organismes : colonies de bactéries, champignons et levures. Un fluide aqueux non protégé est un terrain favorable au développement bactérien. L'utilisation d'un fluide contaminé a des conséquences sur l'hygiène et l'environnement. Les différents biocides sont :

- les isothiazolones ;
- les libérateurs de formol :
 - les triazines,
 - les autres condensations amines/formol ;
- les dérivés phénoliques ;

Les biocides permettent une régulation, une réduction, voire une destruction des micro-organismes. Ils permettent d'éviter :

- les mauvaises odeurs ;
- la corrosion ;

Ils garantissent les propriétés du fluide de coupe, sa détergence, ses performances.

Une baisse du pH du fluide en service est révélatrice d'une consommation de biocide par un excès de micro-organismes [22].

2.3.3. Fongicides

Les fongicides limitent la prolifération des bactéries, champignons et levures dans les fluides. On en distingue plusieurs types [22] :

- pyridinthione de sodium "omadine".
- Octylisothiazolone.
- iodopropyl carbanate.
- phénoxyéthanol.

2.3.4. Tampons alcalins

Il existe quatre types des tampons alcalins [25] :

- DEA "diéthanolamine".
- MEA "monoéthanolamine".
- DGA "diglycolamine".
- TEA "triéthanolamine".

2.3.5. Cosolvants

Les cosolvants stabilisent l'émulsion. Ce sont le diéthylène glycol, le monopropylène glycol, l'héxylène glycol, le butyldiglycol "BDG", le phénoxyéthanol [25].

2.3.6. Emulgateurs, ou tensioactifs

"Utilisés à raison de 3 à 15 %" composant possédant la faculté de lier entre eux deux liquides incompatibles ne pouvant se mélanger et réalisant deux phases distinctes quand ils sont en contact "eau et huiles". Élément essentiel dans la composition des huiles solubles permettant la mise en émulsion, et dans les solutions lessivielle permettant la capture des salissures graisseuses se trouvant en surface des pièces dans le fluide. Il existe trois types d'émulgateurs "tensioactifs" [25].

- non ioniques :
 - alcools gras éthoxylés,
 - acides gras éthoxylés,
 - amides gras éthoxylés ;
- anioniques :
 - savons : savons de KOH, savons de NaOH, savons d'amines : MEA, DEA, TEA "mono-, di- et triéthanolamine", DGA "diglycolamine" ;
 - sulfonates "petroleum" ;
- cationiques: plus ou moins utilisés dans les fluides de coupe.

2.3.7. Additifs antiusure

"1 %" : utiles surtout aux basses températures, ils s'accrochent aux surfaces par des liaisons chimiques et forment des films épais et plastiques qui répartissent les contraintes et réduisent l'usure et le coefficient de friction [26] : Les additives antiusures sont :

- corps gras naturels "glycérides" : huile de lard, huile de colza, huile de ricin.
- esters synthétiques: esters de TMP "triméthylphénol", esters méthyliques, esters d'acides bicarboxyliques.
- acides gras: acide oléique, acide stéarique, acide palmatique.
- alcools gras: alcool cétylique, alcool laurique, alcool oléique.

2.3.8. Additifs EP

"De 1 à 10 %" : ils forment des films protecteurs contre le grippage par interaction avec le métal de base mais leur activité se manifeste surtout aux températures de surface élevées. Leur fonction est d'empêcher le contact métal-métal et, par réaction chimique avec la surface du métal, de prévenir la formation d'arête rapportée. [26] : Les additifs EP sont à base de :

- soufre: esters soufrés, polysulfures.
- phosphore: phosphonates anioniques, alkyl/aryl phosphonates, dithiophosphates.
- chlore: paraffines chlorées.
- alcool gras: alcool cétylique, alcool laurique, alcool oléique.

2.3.9. Additifs antioxydation

"1 % environ": les huiles s'oxydent en formant divers produits, résines, polymères divers ... qui se déposent sous forme des boues ou des vernis acides. Les additifs antioxydants, phénols, amines, composés sulfurés ou phosphosulfurés, ajoutés en faible quantité, limitent cet effet tout en protégeant les pièces contre la corrosion [27].

2.3.10. Additifs d'onctuosité, de frottement, d'adhésivité

"Proportions très variables": ils augmentent l'adhérence du film d'huile pour en prévenir la rupture et sont donc très intéressants pour le glissement à faible vitesse sous forte charge. Ils diminuent la tendance au stick-slip dans les glissières. Beaucoup d'huiles ou de graisses contiennent des savons, comme le naphtéate de plomb qui convient bien aux couples roues et vis sans fin. Dans l'ordre d'efficacité croissante, on trouve diverses familles de composés polaires : esters gras naturels ou synthétiques, amines grasses, glyacides, alcools gras, acides gras de C₁₂ à C₁₈ [27].

2.3.11. Additifs antimousse

"De l'ordre de 10 ppm" : ils empêchent la formation de mousses stables en brisant les bulles qui surviennent par exemple lors du retour à la pression atmosphérique du fluide d'une installation de transmission de puissance hydraulique [28].

2.3.12. Additifs abaissant le point de congélation

"Jusqu'à 5%" : on les appelait autrefois inhibiteurs de figeage. Les méthylacrylates et les acrylates améliorent le comportement à froid des huiles paraffiniques. Grâce à leur structure fibreuse, ils forment sur les microcristaux de paraffines un film très mince qui évite leur grossissement et leur agglomération. Il existe une concentration optimale de l'ordre de 0,25 % au-delà de laquelle le point de congélation ne s'abaisse plus [28].

2.3.13. Additifs anticorrosion et antirouille

"1 %" : ils constituent des couches adsorbées étanches aux produits corrosifs, ce sont surtout des savons d'amines, des sulfonates, naphthénates. Attention aux incompatibilités entre l'additif anti usure, extrême pression et antirouille, qui entrent tous en compétition pour l'adsorption sur les métaux [28].

2.3.14. Additifs de viscosité :

"De 5 à 10 %" : la viscosité des huiles diminue beaucoup lorsque la température augmente et l'on a cherché à corriger ce défaut. Si l'huile ne doit pas être trop visqueuse à froid pour faciliter le démarrage, elle ne doit pas non plus être trop fluide à chaud pour conserver une solidité raisonnable aux films lubrifiants. On utilise un faible pourcentage de produits de masse moléculaire élevée "1000 à 20 000", du genre polybutènes, polyméthacrylates, polyacrylates, polymères d'oléfines, qui tendent à limiter la liberté de mouvement des molécules de la base, et ce d'autant plus que la température est plus élevée [26].

2.4. Propriétés des huiles

2.4.1. Propriétés physiques

- Densité : Les valeurs courantes pour les huiles de pétrole s'étagent entre 0,85 et 0,95 et dépendent de l'origine des produits. La densité diminue avec la température selon des lois complexes mais en première approximation on peut la diminuer de 0,00062 par kelvin. Certains lubrifiants synthétiques ont des densités bien plus élevées, jusqu'à 1,5. La comparaison de la densité d'une huile usagée avec celle de l'huile neuve permet de détecter d'éventuelles pollutions [29].

- Couleur : Pour les huiles de pétrole, elle varie généralement du blanc pur au rouge foncé en passant par le jaune citron et le jaune orange, on l'évalue par comparaison avec des verres étalons numérotés en colorations N.P.A. "National Petroleum Association". La couleur foncée d'un lubrifiant usagé peut être un assez bon moyen d'apprécier son altération, de même qu'un aspect laiteux peut indiquer la présence d'eau. La présence d'additifs oblige à la prudence et cette propriété a beaucoup perdu de son intérêt aujourd'hui [29].
- Chaleur massique : Elle augmente avec la température, d'environ 20 % pour 100 °C, et diminue avec la densité. Aux environs de 100 °C, on peut prendre comme base 2 kJ/kg.K [30].
- Conductivité thermique : Elle définit le flux thermique passant à travers un corps sous l'effet d'un gradient thermique. On peut prendre comme valeur moyenne pour les huiles minérales 0,14 W/m.K et pour les polyglycols 0,38W/m.K [30].
- Viscosité : C'est une des propriétés capitales des huiles, qui conditionne leur emploi dans la majorité des cas. Plus grande est la viscosité d'un liquide, plus grande est la durée de son écoulement. En fait, on peut dire que la viscosité est la résistance qu'oppose un fluide au glissement de ses molécules les unes sur les autres, autrement dit, sa résistance à la déformation [30].
- Indice de viscosité : L'indice de viscosité d'une huile caractérise sa qualité à avoir une viscosité plus ou moins stable en fonction de la température. Plus l'indice de viscosité est élevé moins la viscosité de l'huile varie quand la température varie. Pour les huiles industrielles, fonctionnant souvent à une température plus ou moins stable, l'utilisation d'une huile monograde à IV = 100 est courante. Par contre, pour un moteur subissant des écarts de température dépassant 100°C, une huile multigrade à haut IV > 140 est recherchée [30].

- Résistivité : On peut admettre pour les huiles minérales une valeur de l'ordre de $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Diminue en raison de son altération chimique. En effet, les produits d'oxydation de l'huile est favorisée par la présence des métaux, le contact avec l'air, le fonctionnement à température élevées et la présence de polluants polaires comme l'eau ou des particules solides, accroissent fortement la conductivité des huiles [31].
- Tension superficielle et onctuosité : Cette tension est due aux forces d'attraction intermoléculaire et se manifeste en particulier au contact d'une paroi solide. Si celle-ci n'est pas mouillée, alors l'attraction au sein des molécules liquides prévaut sur leur affinité avec le solide ; dans le cas contraire, on peut dire que la paroi attire de préférence les éléments contigus qui viendront se coller en formant un ménisque [26].

Notons que toute pollution, même faible, peut modifier radicalement les valeurs trouvées.

2.4.2. Propriétés chimiques

- Indice de neutralisation

- L'indice d'acide : correspond au nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour neutraliser un gramme d'huile. Des corps très différents peuvent en effet acidifier les huiles : acides résiduaire après la distillation, acides gras ajoutés volontairement dans les huiles synthétiques, composés oxydés désignés sous le nom d'acides du pétrole, polluants acides. Selon les additifs, un indice d'acide élevé n'est pas forcément un signe de mauvaise qualité. Dans la plupart des cas, l'indice d'acide croît lentement avec le temps de service et peut être un bon indicateur pour procéder au remplacement du lubrifiant. Un accroissement anormalement rapide est le signe d'un problème de lubrification [29].
- L'indice d'alcalinité : est l'équivalent du précédent. Il représente le nombre de milligrammes de potasse qui neutralisent autant d'acide chlorhydrique qu'un gramme de l'huile essayée. Il s'applique par exemple à des huiles très chargées en additifs détergents, comme celles qui servent pour les moteurs diesel brûlant des combustibles à haute teneur en soufre. Sans

cela, les gaz brûlés provoqueraient la formation d'acide sulfurique et la corrosion des organes du moteur. [29].

- Teneur en soufre : Il n'y a normalement plus de soufre libre dans les lubrifiants après le raffinage mais on en trouve souvent à l'état combiné dans des composés comme les mercaptans. On ajoute parfois du « soufre actif » sous forme d'additifs améliorant les propriétés antisoudure ou antigrippage. Si l'huile se décompose, et selon que l'on se trouve en milieu réducteur ou oxydant, on peut assister à un dégagement toujours malvenu de sulfure d'hydrogène ou de dioxyde de soufre. [30].
- Teneur en eau : L'eau est l'un des principaux ennemis des lubrifiants. Dans les environnements humides, lorsqu'un lubrifiant reçoit de l'eau directement ou par condensation de vapeur, ses performances sont en général fortement diminuées. La sensibilité à l'eau est très variable selon le produit utilisé, relativement faible pour les glycols, beaucoup plus élevée pour les oléfines. Une teneur en eau trop élevée est un sérieux signal d'alerte avant une prochaine défaillance du mécanisme concerné [30].

2.5. Moyens de contrôle des fluides de coupe

2.5.1. Valeur du pH

La valeur de pH est importante pour évaluer un lubrifiant réfrigérant dans un état neuf comme usagé. Elle permet de déduire certaines caractéristiques, de juger le comportement au vieillissement, de reconnaître une contamination ou des anomalies. Une baisse soudaine dans le pH indique la croissance de bactéries ou le changement soudain de la concentration du liquide due à la contamination [32].

2.5.2. Concentration

La détermination de la concentration des fluides de coupe est déterminée simplement par réfractométrie. La lumière qui pénètre dans un liquide est déviée. Ce phénomène, appelé réfraction, dépend du liquide mais aussi de sa charge en substances "par exemple, sucre dans l'eau, concentré lubrifiant réfrigérant dans l'eau, etc." Cette réfraction peut être définie par la relation existant entre l'angle d'incidence et l'angle de réfraction de la lumière [32].

2.5.3. La viscosité

De toutes les propriétés physiques et chimiques à considérer en lubrification, la viscosité est l'une des plus importantes. Dans les paliers, les engrenages et les systèmes hydrauliques où le régime de fonctionnement est hydrodynamique, c'est la viscosité qui détermine les pertes par frottement, la capacité de charge et l'épaisseur du film d'huile.

La viscosité est véritablement une mesure de l'aptitude physique d'un fluide à assurer la lubrification par film complet sous des conditions définies de vitesse, de charge et de température [33].

2.5.4. Analyse par spectrométrie infrarouge (IR)

Le spectre d'absorption obtenu par spectromètre IR constitue l'empreinte digitale d'un produit "lubrifiant" en mettant en évidence sous forme de pics caractéristiques les différentes liaisons chimiques et les groupements organiques.

La spectrométrie IR permet donc soit d'identifier une huile "contrôle de réception des produits", soit de suivre l'évolution d'une huile en service ou en cours d'essai en ce qui concerne, par exemple, la formation de produits d'oxydation, caractérisés par la bande des doubles liaisons (C=O), la consommation des additifs, la contamination de l'huile. Toute modification de la composition de l'huile usagée par rapport à l'huile neuve se traduit sur le spectre différentiel par une bande d'absorption. Le tableau 2. 2 indique quelques bandes caractéristiques fréquemment rencontrées sur les spectres IR des lubrifiants [34].

2.6. Spécification des lubrifiants

Les spécifications de viscosité peuvent être établies à deux fins :

- Pour l'identification, ce sont alors des spécifications de raffinage ou de fabrication comportant des tolérances plus ou moins larges.
- Pour les applications, ce sont celles qui sont imposées par les utilisateurs en fonction de la destination ou de l'usage des huiles.

Elles sont données par des fourchettes de viscosité, des maxima et des minima, à certaines températures. Ces classifications n'évaluent pas la qualité d'une huile ; elles donnent seulement une estimation de la viscosité à une température particulière.

La classification internationale des huiles industrielles est la classification ISO VG dont chaque classe est repérée par un nombre entier qui correspond sensiblement à la viscosité cinématique en centistokes " mm^2/s " du lubrifiant à 40°C "tableau 2.3 norme ISO 3448 1975 et NF T 60-141". Les limites pour chaque classe correspondent à $\pm 10\%$ de la valeur médiane [35].

Tableau 2.2 : Quelques bandes infrarouges caractéristiques des lubrifiants [34].

Nombre d'ondes "cm ⁻¹ "	Constituants "groupes caractéristiques"
3500 – 3300	Eau, alcools, éthylèneglycol, antioxydants phénoliques (O-H).
2500 – 2400	Additifs soufrés (S-H).
1750 -1700	Produits d'oxydation, acides organiques, esters, polyesters dont polyméthacrylates "additif de VI", (C =O).
1600 – 1590	Hydrocarbures aromatiques.
1300	Phénates "détergents".
1250 – 1240	Salicylates "détergents".
1 200 – 1 180	Sulfonates "détergents".
1 130 – 1 030	Éthylèneglycol.
1 000 – 980	Alkylphosphates, dialkyldithiophosphates de zinc "anti-usure".
920 – 910	Diaryldithiophosphates de zinc "ZnDTP aromatiques".
900 – 800	Hydrocarbures naphténiques.
870 – 850	Carbonates "détergents alcalins".
810 – 780	Dilution d'essence.
720	Hydrocarbures paraffiniques

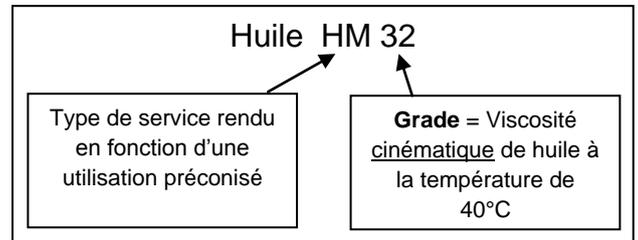
Tableau 2.3 : classification ISO des huiles industrielles [35].

Classe ISO de viscosité	Viscosité cinématique médiane mm ² /s ou cSt à 40°C	Limite de viscosité cinématique mm ² /s ou cSt à 40°C.	
		minimale	maximale
ISO VG 2	2,2	1,98	2,42
ISO VG 3	3,2	2,88	3,52
ISO VG 5	4,6	4,14	5,06
ISO VG 7	6,8	6,12	7,48
ISO VG 10	10	9	11
ISO VG 15	15	13,5	16,5
ISO VG 22	22	19,8	24,2
ISO VG 32	32	28,8	35,2
ISO VG 46	46	41,4	50,6
ISO VG 68	68	61,2	74,8
ISO VG 100	100	90	110
ISO VG 150	150	135	165
ISO VG 220	220	198	242
ISO VG 320	320	288	352
ISO VG 460	460	414	506
ISO VG 680	680	612	748
ISO VG 1000	1000	900	1100
ISO VG 1500	1500	1350	1650
ISO VG 2200	2200	1980	2420
ISO VG 3200	3200	2880	3520

2.6.1. Normes ISO – NF

Plus particulièrement destinées aux huiles dites "**industrielles**" monograde.

La norme ISO - NF désigne une huile par un grade et un service rendu par cette huile "ou domaine d'application". La désignation indiquée ci-après est succincte et ne donne pas toutes les caractéristiques d'une huile. La norme complète et les indications du fabricant sont donc souvent nécessaires [31].



La viscosité indiquée dans le grade est fixée à 40°C avec une tolérance autour de cette valeur médiane " $\pm 10\%$ ".

2.6.2. Catégories courantes d'huile industrielle

- **HL** : huiles minérales + propriétés anti-oxydantes et anticorrosion particulières. Elles présentent un bon comportement vis-à-vis de l'eau. Elles sont préconisées dans les installations à moyenne pression lorsque des additives antiusures ne sont pas nécessaires.
- **HM** : fluides HL + propriétés anti-usure particulières.
- **HV** : fluides HM + propriétés viscosité/température améliorées.
- Les fluides HM et HV sont les plus utilisés.
- **HG** : fluides HM + propriétés anti stick-slip (pour glissières de machines-outils).
- **HSx** : fluides de synthèse.
- **HFxx** : fluides difficilement inflammables. Les fluides HFC sont les plus utilisés.

2.6.3. Stabilité au cisaillement

Pour les huiles sans optimisateur d'indice de viscosité "huiles monograde", le gradient de cisaillement n'a pas d'incidence sur la viscosité.

On les appelle liquides newtoniens "figure 2.2, huile X", si l'huile lubrifiante contient un optimisateur d'indice de viscosité "c'est le cas pour de nombreuses huiles multigrade", la viscosité augmente plus ou moins fortement pour une température identique, mais pour un gradient de cisaillement qui augmente selon le type "chimique" et la quantité de l'optimisateur d'indice de viscosité. Dans ce cas, ce ne sont pas des liquides newtoniens "figure 2.2, huile Y". Plus la baisse de viscosité est faible, plus le gradient de cisaillement est meilleur.

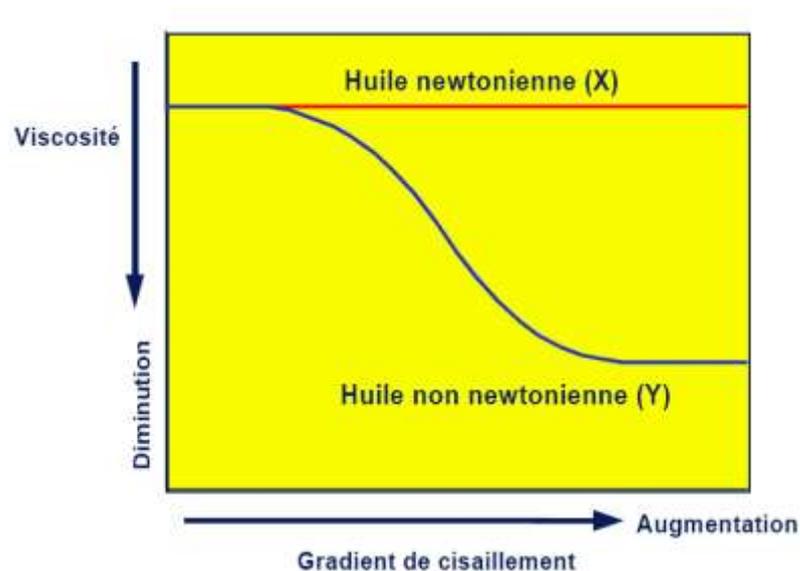


Figure 2.2 : Tenue de viscosité en cas de cisaillement [35].

2.7. Techniques de régénération des huiles de coupe

Le choix de la technique de régénération se fait selon la nature et le type du fluide de coupe qui va être régénéré "émulsion, microémulsion, fluide semi-synthétique, fluide synthétique". Nous allons aborder dans les paragraphes suivants certaines techniques de régénération.

2.7.1. Ultrafiltration

L'ultrafiltration "UF" est un procédé de séparation soluté / solvant. C'est une technique membranaire. Le transfert au travers de la membrane a lieu sous l'effet d'un gradient de pression de part et d'autre de la membrane [36]. La taille des molécules ou des groupes de molécules retenus par membrane d'UF va de 0,002 à 0,1 μm . Les constituants arrêtés peuvent être des bactéries, des macromolécules synthétiques ou naturelles, des agrégats moléculaires ou des particules issus de divers procédés. Ils pourront alors être recyclés plutôt que mis en décharge [36].

Le mode d'utilisation et le type de membrane dépendent du fluide à traiter et des objectifs à atteindre. D'une manière générale, l'ultrafiltration est davantage utilisée pour séparer les fluides que pour les concentrer.

Ces dernières années, de nombreux travaux ont été consacrés aux effluents industriels contenant des résidus huileux et à leur impact sur l'environnement. Ces rejets proviennent de plusieurs industries : mécanique, métallurgique et pétrolière. Ces industries génèrent de grandes quantités d'effluents huileux qui sont, dans la majorité des cas, rejetés dans la nature sans séparation de la phase huileuse par un traitement approprié. La présence de l'huile dans l'eau peut se manifester de trois manières : mélange immiscible, émulsions huile/eau instables et émulsions secondaires huile/eau très stables [37].

Dans les deux premiers cas, la séparation de l'huile de l'eau est facile et nécessite l'utilisation de procédés mécaniques ou physico-chimiques. Cependant, dans les émulsions secondaires, la taille des gouttes d'huile est généralement inférieure à 20 nm, ce qui rend les processus classiques de séparation inefficaces. Les séparations membranaires, développées ces dernières années, constituent une alternative de traitement pour la séparation des émulsions secondaires. L'ultrafiltration a ouvert notamment de bonnes perspectives pour le traitement des émulsions ou la récupération de produits organiques [37].

Le développement considérable dans la conception de nouvelles membranes dotées de propriétés particulières, a permis de généraliser ces techniques [38,39]. Néanmoins, les techniques de filtration classiques sont

limitées par la polarisation de concentration à la surface de la membrane. Les solutés rejetés par la membrane s'accumulent à sa surface et forment une couche à forte concentration qui, augmente, d'une part la pression osmotique pour les petits solutés et, d'autre part la résistance à la filtration [40]. Le flux de perméat augmente avec la pression transmembranaire jusqu'à atteindre un plateau dont le niveau est fonction du taux de cisaillement.

Contrairement aux émulsions, les microémulsions sont thermodynamiquement très stables, ce qui rend leur cassage une opération très difficile. Ces systèmes nécessitent pour leur formulation de grandes quantités de tensioactifs et co-tensioactifs et sont capables d'émulsionner de grandes quantités d'huile. Peu de travaux [41] ont été consacrés à la séparation de ces systèmes qui présentent, à l'état actuel certaines limitations dues essentiellement à l'encrassement de la membrane par l'agent tensioactif qui est utilisé en grande quantité [42]. Récemment, de nouveaux types de membranes polymères sur support céramique ont été proposés [43]. Ces membranes combinent les avantages respectifs de chacun des matériaux, sélectivité et robustesse. Leur utilisation dans la séparation des microémulsions a conduit à une amélioration des taux de rejet de l'huile par rapport aux membranes dites classiques [44]. Ce résultat a été attribué au fait que les pores de la membrane diminuent lorsque les chaînes polymériques s'adsorbent à la surface solide de la membrane. Pour diminuer les problèmes de colmatage rencontrés, il est nécessaire de créer à la surface de la membrane une contrainte de cisaillement importante sans pour autant augmenter le débit d'alimentation ou la pression transmembranaire.

Nadji, M.M et al [45] ont étudié l'ultrafiltration des émulsions huile-eau contenant 4 % d'huile à l'aide d'un prototype de filtration dynamique comportant un disque tournant à grande vitesse ajustable de 250 à 3000 tr.min⁻¹ à l'aide d'une membrane circulaire en polyethersulfone "PES" avec un seuil de coupure de 50 kDa . Le diamètre nominal des pores est de l'ordre de 8 à 10 nm, donc inférieur à celui de la plupart des gouttelettes d'huile qui se situe entre 10 et 100 nm. Ils ont montrés que les flux de perméat augmentent avec la vitesse de rotation du disque pour atteindre environ 90 L. h⁻¹.m⁻² à 2000 tr.min⁻¹ à 24 °C. L'ajout d'ailettes de 6 mm de hauteur permet de doubler le flux de perméat à la même vitesse.

Le travail de Quemeneur et al [46] effectués sur une membrane polyacrylonitrile "avec un seuil de coupure 20 kDa" pour l'ultrafiltration d'une émulsion d'huile de découpage "Sarelf A" contenant un agent tensio-actif anionique sulfonate d'alkylbenzène de sodium, montre des grands similitudes avec les résultats obtenus pour la filtration sur membrane en général. Le comportement de flux indépendant de temps suggère que l'écoulement convecteur vers la membrane soit équilibré par un mécanisme arrière de transport. D'autres études [47,48] ont indiqué les résultats semblables avec un flux sensiblement plus élevé de filtration obtenu en régime turbulent comparé à ceux obtenus en écoulement laminaire.

Un autre facteur affectant le flux de filtration est la concentration d'huile dans l'émulsion. Tous les auteurs ont noté une diminution marquée du flux de filtration avec l'augmentation de la concentration en huile [49, 50].

N. Nabi, P. Aimar, M. Meireles [51] ont étudié l'ultrafiltration des émulsions préparées à diverses concentrations en huile d'olive vierge supplémentaire en eau distillée. Un agent tensio-actif anionique, le sulfate dodécylque de sodium "SDS", dont la concentration micellaire critique est $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ "0.23% w/w" a été ajouté pour s'assurer la stabilisation d'huile dans l'émulsion de l'eau. Ils ont montré que :

- l'augmentation de la concentration en huile conduit à la diminution de flux de perméat.
- la concentration en gel est dans la gamme de 70 - 90 %.
- pour une concentration sensiblement plus haut que le CMC en agent tensio-actif, le flux de perméation atteint un état d'équilibre quoi que la concentration en huile.

Enfin, on peut dire que, Les études dans le domaine de l'ultrafiltration d'émulsion avaient intensifié, surtout au sujet de l'ultrafiltration des émulsions d'huile de découpage, l'influence des conditions de fonctionnement étant le point clé de la plupart d'entre elles.

2.7.2. Filtration

Plusieurs genres de filtres sont utilisés pour la filtration des huiles de coupe parmi lesquelles, Les filtres à précouche pour lesquels on utilise comme préfiltre en cellulose ou de terre à diatomées. Une partie des très fines particules inférieures à $1\mu\text{m}$ sont absorbées par les fibres de la cellulose ou par les micropores de la terre à diatomées permettant d'obtenir une qualité de filtration optimale, ce qui est impossible avec d'autres systèmes [52].

Les filtres à diatomées permettent de très grandes finesses de filtration, qui ne peuvent être obtenues par aucun autre système. Le media filtrant est une poudre granulée très poreuse composée de diatomées pétrifiées ; on l'utilise très largement pour la filtration de lubrifiants entièrement synthétiques miscibles à l'eau, mais il ne convient pas pour la filtration des émulsions [32].

2.7.3. Centrifugation

Technique utilisant la force centrifuge pour séparer des fluides de densités différentes ou pour isoler des éléments solides en suspension dans un fluide. Il existe deux grandes familles de centrifugation : la centrifugation par bol "ou tambour" et la centrifugation par disques "ou plateaux".

Les centrifugeuses utilisées pour le lavage des lubrifiants réfrigérants sont surtout des centrifugeuses à bol plein avec bord de surverse "figure 2.3". Le principe de fonctionnement est basé sur le phénomène de séparation des particules lourdes du milieu du support par une forte accélération "force centrifuge" [32].

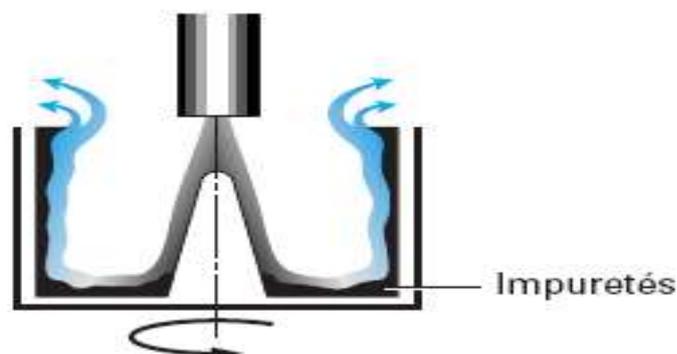


Figure 2.3 : Schéma d'une centrifugeuse à bol plein [34].

Pour des accélérations et des temps de séjour trop élevés, la centrifugation provoque un appauvrissement de lubrifiant, ce qui limite leur utilisation.

2.7.4. Traitement par les solvants

Kamal, F. Khan [53] ont étudié l'extraction d'huile de graissage pour moteur stockée pendant plusieurs jours. L'extraction a été effectuée par l'utilisation de 1-butanol, le méthyle éthyle cétone "MEC", 1-hexanol, 2-butanol. C'est le 1-butanol qui produit le plus de boues, suivi du méthyle éthyle cétone "MEK", puis du 1-hexanol et du 2-butanol.

La différence de formation des boues n'est que de 0,3 % entre le 1-butanol et le MEK. Cependant, en raison de son faible point d'ébullition et de son faible coût, le MEK a été préféré au 1-butanol. Le rapport de solvant pour l'huile était 3:1 "v/v". La solution solvant-huile a été distillée sous vide et l'huile récupérée a été séchée dans un dessiccateur de vide. Après le séchage l'huile a été obtenue avec 94 % de rendement.

CHAPITRE 3

ETUDE PRELIMINAIRE DU FLUIDE DE COUPE DE L'UNITE DE DEVLOPPEMENT DES TECHNOLOGIES DU SILICIUM D'ALGER

3.1. Présentation de l'unité

L'Unité de Développement des Technologies du Silicium (UDTS) : C'est une entité de Recherche et Développement placée sous tutelle du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique.

Elle dispose d'un ensemble d'équipements lourds permettant de mettre en œuvre le programme de développement photovoltaïque. Cette unité contient plusieurs sous-unités parmi lesquelles, la sous-unité consacrée au découpage des lingots de silicium pour obtenir des plaques fines minces qui sont la base des cellules photovoltaïques. Le découpage des lingots de silicium nécessite l'arrosage de la nappe du fil à l'aide d'un mélange de densité entre 1,59-1,62kg/m³ constitué de "150 L d'un fluide de coupe appelé HS20 et 150 kg de carbure de silicium « Le grade F600 utilisé correspond à une taille moyenne de particules d'environ 13µm »". Au cours de découpage ce mélange doit charger en particules métalliques proviennent de l'usure du fil et des débris de silicium. Noter que le HS20 est un fluide onéreux, c'est pourquoi L'UDTS à besoin de le régénérer, ce dernier est l'objectif de notre travail.

3.2. Données techniques sur le type de fluide

Le **HS20** est un produit à base de polyalkylène glycol. Ce produit sert au refroidissement lors du découpage du cristal, grâce à l'utilisation du fluide de coupe HS20, vous évitez l'usure et la cassure prématurée. Le **HS20** apporte une durée de vie beaucoup plus grande pour les scies et l'outil de coupe. Comme il n'y a pas d'huile, il présente une très longue durée de vie. Il ne salisse pas, résiste à la formation de mousse et est parfaitement compatible à l'eau [54,55].

3.3. Caractéristiques physiques du HS20

3.3.1. Détermination de la densité

La densité a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre de déplacement de gaz muni d'un thermomètre. La mesure a été effectuée à différentes températures et les échantillons ont été pesés à l'aide d'une balance de type Sartorius, modèle CP224S "précision 0,0001g". Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 3.1 :

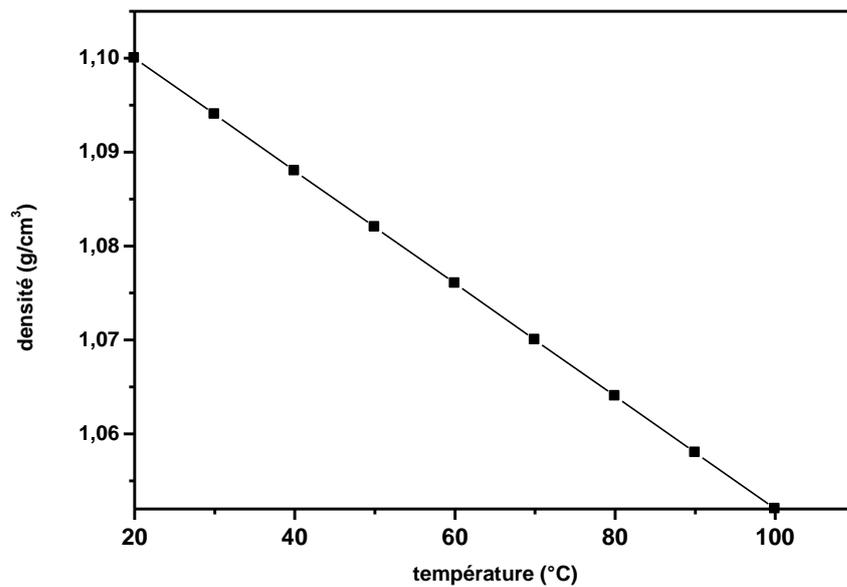


Figure 3.1 : Densité de HS20 en fonction de la température.

La figure 3.1 nous a indiqué que la densité diminue assez sensiblement lorsque la température s'élève. Elle varie selon la relation suivante :

$$\rho_T = \rho_{T_r} - a(T - T_r) \quad (3.1)$$

Avec :

- ρ_T : la densité à une température donnée "g/cm³".
- ρ_{T_r} : la densité à la température de référence "1,100 g/cm³".

- T_r : la température de référence "20°C".
- a : le coefficient de dilatation volumique qui est donné par la pente de la droite " $6 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$ ".

Donc, l'équation (3.1) devient :

$$\rho_T = 1,1 - 0,0006(T - 20) \quad (3.2)$$

3.3.2. Comportement rhéologique.

Un fluide est dit newtonien si sa viscosité η est indépendante de la contrainte de cisaillement τ et s'il vérifie l'équation suivante : $\tau = \eta \dot{\gamma}$ sachant que : $\dot{\gamma}$ exprime le gradient de vitesse "vitesse de cisaillement" [56].

Le comportement rhéologique du HS20 a été étudié avec un viscosimètre de Couette "viscosimètres rotatif à cylindres coaxiaux" de type Physica Rhéolab, modèle MC1. Par ailleurs, le viscosimètre est lié à un bain thermostaté, ce qui nous a permis de régler la température du produit à 40°C. Sur la figure 3.2, on peut en effet observer la colinéarité des points expérimentaux ($\dot{\gamma}, \tau$) pour le HS20.

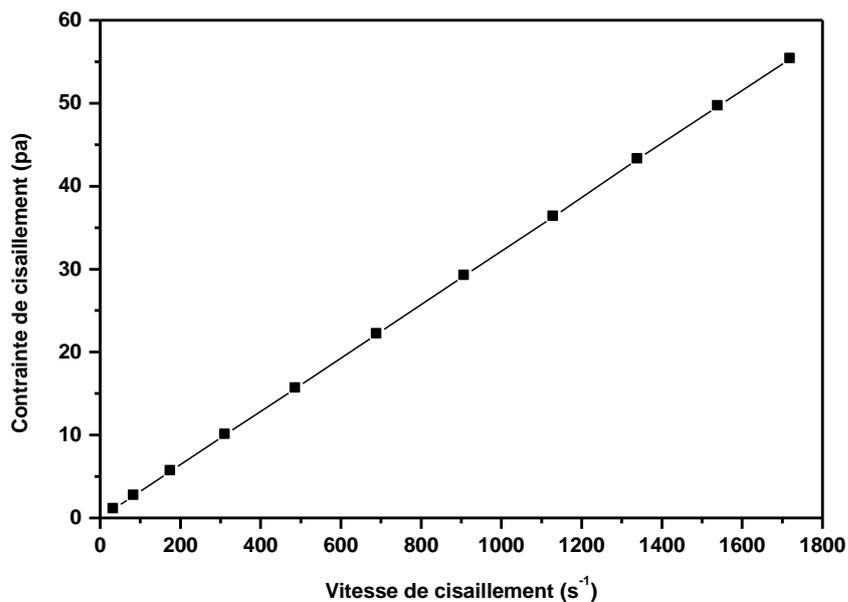


Figure 3.2 : Rhéogramme indique le comportement rhéologique du HS20.

Le diagramme donnant la viscosité dynamique absolue du HS20 en fonction de vitesse de cisaillement est donné par la figure 3.3.

En ce cas $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \text{Cte}$ est représentée par une droite horizontale.

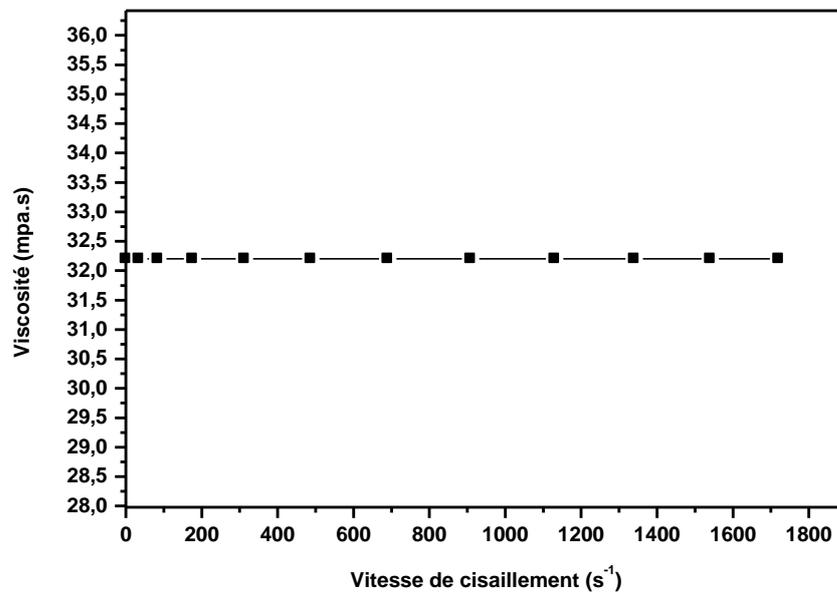


Figure 3.3 : Viscosité dynamique absolue du HS20 en fonction de vitesse de cisaillement.

L'étude rhéologique nous a montré que le HS20 est un fluide newtonien, sa viscosité est indépendante de la vitesse de cisaillement, donc le HS20 ne subit aucune déformation si on augmente la vitesse de cisaillement, ce qui se traduit par le fait que le HS20 ne contenant pas un additif améliorant l'indice de viscosité. En revanche, les huiles formulées avec des polymères améliorant l'indice de viscosité, sont sensibles au cisaillement mécanique et voient leur viscosité chute de deux manières [34].

- Chute permanente : lorsque les macromolécules des polymères sont découpées en tronçons de plus faible masse molaire, ce qui se traduit par une chute de viscosité irréversible. Cette chute peut varier de quelques % à plus de 30 % selon la structure chimique et la distribution moléculaire du polymère et selon la sévérité des contacts.

- Chute réversible : lorsque les macromolécules, pelotonnées sur elles-mêmes dans le liquide au repos, se déploient et s'alignent dans le sens de l'écoulement forcé du lubrifiant dans les films d'huile des organes rapides.

3.3.3. Détermination de la viscosité

La mesure de la viscosité a été réalisée à l'aide d'un viscosimètre à chute de bille de type PHYSICA modèle KF 10 allemand "erreur de l'appareil comprise entre 0,5 – 2%".

Le principe d'un viscosimètre à chute de bille est assez simple et consiste en la mesure du temps de chute t d'une bille "choisie selon la gamme de viscosité" dans un tube incliné contenant le solvant considéré à une température régulée, la jaquette extérieure du viscosimètre étant parcourue par un fluide thermostaté. La viscosité est ensuite calculée par la formule suivante :

$$\eta_{\text{fluide}} = t(\rho_{\text{bille}} - \rho_{\text{fluide}})K_{\text{bille}} F \quad (3.3)$$

Avec :

- η_{fluide} : viscosité dynamique du fluide "mpa.s".
- K_{bille} : est la constante caractéristique d'étalonnage du viscosimètre, a une valeur donnée pour chaque type de bille. La bille qu'on a utilisée a une constante de l'ordre de $0,1253\text{mpa.cm}^{-3}.\text{g}^{-1}$.
- t : temps de chute de la bille entre les deux tirets "s".
- ρ_{bille} : masse volumique de la bille " g.cm^{-3} "
- ρ_{fluide} : masse volumique du fluide " g.cm^{-3} "
- F : facteur de l'angle de rotation " $\text{mpa.cm}^3.\text{g}^{-1}$ "

L'étalonnage du viscosimètre par le PEG400, nous a permis de prendre $F = 1\text{mpa.cm}^3.\text{g}^{-1}$.

Les mesures expérimentales de la viscosité ont été effectuées entre 20 et 100°C pour le HS20. Les résultats expérimentaux sont transformés en termes de viscosité cinématique selon l'équation (3.4) et représentés sur la figure 3.4.

$$v_T = t \left(\frac{\rho_{\text{bille}}}{1,1 - 0,0006(T - 20)} - 1 \right) K_{\text{bille}} F \quad (3.4)$$

v_T : la viscosité cinématique du HS20 à une température donnée "mm²/s".

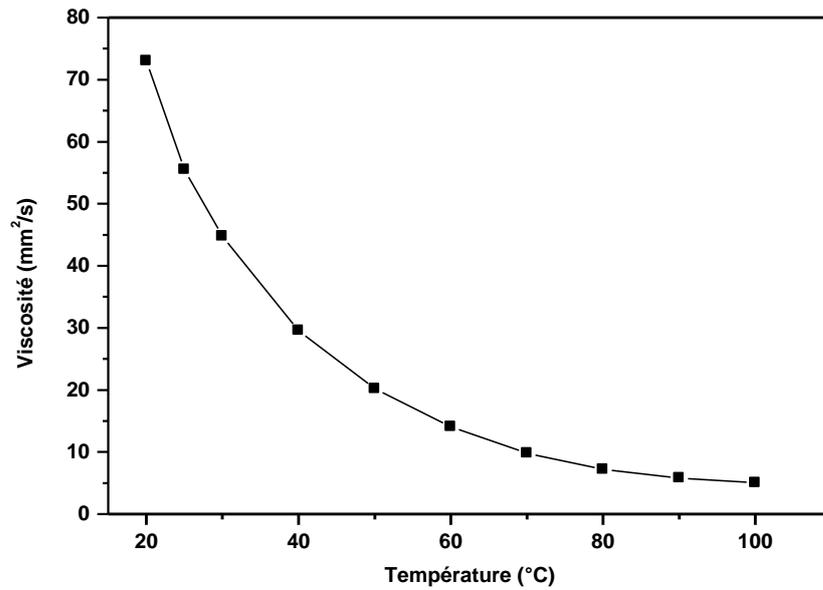


Figure 3.4 : Variation de la viscosité cinématique du HS20 en fonction de la température.

Les valeurs de la viscosité cinématique du HS20 à 40°C et à 100°C sont respectivement de l'ordre de 29,6 mm²/s et 5 mm²/s. La valeur de la viscosité cinématique du HS20 à 40°C nous a permis de classer ce dernier dans la norme ISO VG 32. Par ailleurs, le HS20 est un fluide de coupe industriel. C'est pourquoi, on doit le classer dans la norme ISO NF 32 "fluide monograde" [35].

3.3.4. Indice de viscosité

D'après la figure 3.4, on remarque que la viscosité du HS20 varie sensiblement lorsque la température s'élève et leur viscosité est inférieure à 70 mm²/s à 100°C [31], ce qui signifie que le HS20 a un indice de viscosité inférieur ou égal à 100. Dans ce cas là, la détermination de cet indice nécessite le choix de deux l'huiles de référence, l'une d'indice 100 et l'autre d'indice 0, de même

viscosité à 100°C que le HS20, mais une viscosité différente que celle du HS20 à 40°C. Le calcul doit s'effectuer selon l'équation (3.5) de Dean et Davis :

$$VI = 100 * \frac{L - U}{L - H} \quad (3.5)$$

Avec :

- VI : indice de viscosité "nombre sans dimension".
- H : la viscosité cinématique à 40 °C de l'huile d'indice 100.
- L : la viscosité cinématique à 40 °C de l'huile d'indice 0.
- U : la viscosité cinématique à 40 °C du HS20 "29,6 mm²/s".

Deux l'huiles de référence ont été choisies [56], l'une d'indice 100 et ayant une viscosité à 40°C "H = 28,5 mm²/s", l'autre d'indice 0 et ayant une viscosité à 40°C "L = 40,2 mm²/s". Ces deux l'huiles ont la même viscosité à 100°C que celle de HS20 "5 mm²/s". Le calcul nous a donné un indice de viscosité de l'ordre de 90 pour le HS20.

3.3.5. La résistivité

La conductivité électrique du HS20 a été déterminée à 25°C à l'aide d'un conductimètre de type HANNA, modèle EC215, et on a trouvé une valeur de l'ordre de 4µS/cm, cette valeur nous a permis d'obtenir une valeur de résistivité de l'ordre de 2,5 10⁵ Ω.Cm.

3.3.6. pH

Le pH du HS20 a été déterminé à 25°C à l'aide d'un pH-mètre de type EUTECH, modèle pH510, la valeur a été comprise entre 6,9 – 7.

Le pH du HS20 à 10% dans l'eau à été obtenu de l'ordre de 6,8.

3.3.7. Couleur

Le HS20 pur est une solution chimique transparente, et est parfaitement soluble dans l'eau.

3.3.8. Indice de réfraction

L'indice de réfraction est défini par le rapport des vitesses de transmission d'une radiation lumineuse dans le vide et dans un milieu transparent considéré. C'est un nombre sans dimension, caractéristique d'un milieu donné. L'indice de réfraction pour le HS20 a été mesuré à l'aide d'un réfractomètre de type CARLZEISS "JENA" HERGESTELLT IN DER DDR "1.33- 1.7". Par ailleurs, le réfractomètre est lié à un bain thermostaté, ce qui nous a permis de régler la température du produit à différentes valeurs. Sur la figure 3.5, on peut en effet observer l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la température (n_D, T) pour le HS20.

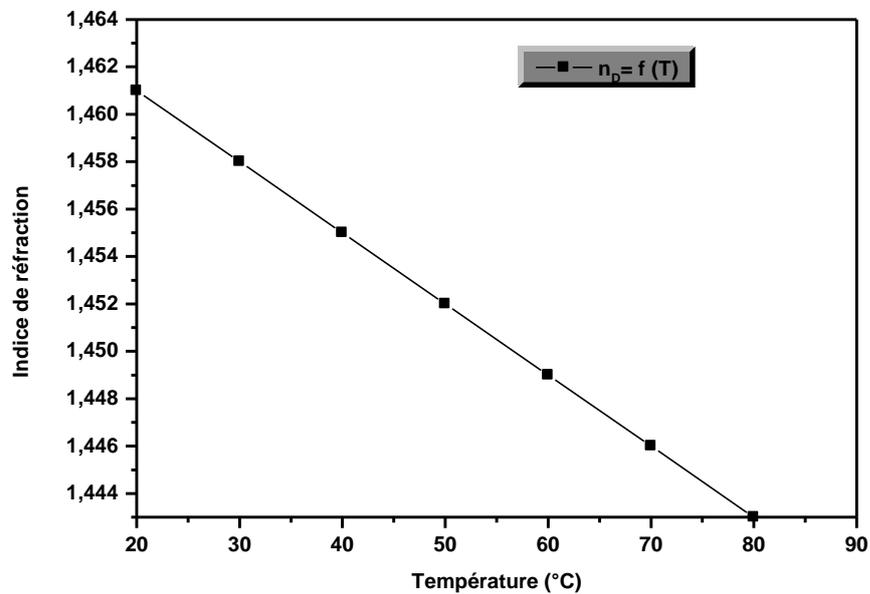


Figure 3.5 : Variation de l'indice de réfraction du HS20 en fonction de la température.

La figure 3.5 nous a montré que l'indice de réfraction diminue sensiblement lorsque la température s'élève. Elle varie selon la relation suivante :

$$n_D^T = n_D^{20} - b(T - T_r) \quad (3.6)$$

- n_D^T : l'indice de réfraction à une température donnée.
- n_D^{20} : l'indice de réfraction à la température de référence " $n_D^{20} = 1,461$ ".
- T_r : la température de référence " 20°C ".
- b : le coefficient de diminution de l'indice de réfraction par degré " $3 \cdot 10^{-4}\text{k}^{-1}$ ".

Donc, l'équation (3.6) devient :

$$n_D^T = 1,461 - 0,003(T - 20) \quad (3.7)$$

3.4. Caractéristiques chimiques du HS20

3.4.1. L'indice d'acide

10 g d'un échantillon de fluide de coupe "HS20" a été soigneusement pesé et alors dissous dans la solution de phénolphaléine. Elle a été alors titrée avec l'hydroxyde de potassium KOH 0,1N jusqu'à ce que la couleur faible persiste pendant 2-5 secondes. Le nombre de millilitres d'alcalin standard KOH exigé pour diluer l'échantillon a été trouvé " $V_{\text{KOH}} = 0,2 \text{ ml}$ " et l'indice d'acidité de l'échantillon calculé en ce moment selon l'équation (3.8) :

$$IA = \frac{5,61 V}{m} \quad (3.8)$$

Avec :

- V : le volume en millilitre de la solution de KOH.
- m : la masse en gramme de la prise d'essai.

La valeur d'acidité a été trouvée de l'ordre de 0,112 mgKOH/g, cette valeur plus faible nous a signifiée que le HS20 est un fluide non corrosif. En revanche, les huiles formulées peuvent présenter, au départ, un indice d'acide non négligeable, Celui-ci est dû à la présence de certains additifs comme "dithiophosphates de zinc, dispersants sans cendres de type succinimides ou esters succiniques, amides d'acide gras ; par exemple" et ne présentent aucun

danger [34]. Dans tous les cas [57], l'augmentation de l'indice d'acide permettant de suivre le degré d'altération des huiles en service, car les produits d'oxydation des huiles ont un caractère acide. Un indice d'acidité élevé favorise l'émulsification avec des tendances plus élevées de corrosion.

3.4.2. L'indice d'alcalinité

Un échantillon du fluide de coupe "HS20" aqueux à 5% "C%" a été préparé. A l'aide d'une balance, 50g de cet échantillon a été soigneusement pesé dans un bécher de 100ml. La masse mesurée est notée **méch**. Un barreau aimanté et une électrode de pH-mètre sont introduits dans le bécher et le tout placé sur un agitateur magnétique en fonctionnement réglé de façon à mélanger l'échantillon de manière homogène. Ensuite l'échantillon a été titré avec l'acide chlorhydrique à 0,5 mol/L jusqu'au pH cible de 5 [58]. Le volume d'HCl nécessaire pour abaisser le pH à 5 a été trouvé de l'ordre " $V_{\text{HCl}} = 0,05\text{ml}$ ".

On notera **IB1**, l'indice de base du fluide de coupe pur exprimé en mgKOH/g que nous recherchons et **IB2**, l'indice de base d'échantillon préparé à 5% également exprimé en mgKOH/g. Sachant que :

$$\mathbf{IB2} = \frac{V_{\text{HCl}} * C_{\text{HCl}} * M_{\text{KOH}}}{\text{méch}} \quad (3.9)$$

$$\mathbf{IB1} = \frac{\text{IB2}}{C\%} * 100 \quad (3.10)$$

Avec :

- V_{HCl} : volume d' HCl versé pour atteindre le pH cible "en ml".
- C_{HCl} : concentration d'HCl. Elle est égale 0,5 "en mol/L".
- méch : le poids de l'échantillon titré "en g".
- M_{KOH} : la masse molaire de KOH. Elle égale à 56,1 "en g/mol".
- C% : concentration de l'échantillon préparée "en %".

Le calcul nous a donné une valeur d'alcalinité de l'ordre de 0,561 mgKOH/g. donc l'additif contenant dans le HS20 peut renfermer un motif dispersant azoté [34].

Le HS20 présente un caractère acidité-alcalinité, ce qui nous a permis de déduire que l'additif incorporé dans l'huile de base du HS20 est formulé à partir d'un composé alcalin avec un composé acide "amine avec un acide gras" sous forme d'un amide d'acide gras "Di-N-(carboxyéthyl) lauramide" ; par exemple, ce type d'additif peut être considéré comme [59]:

- additif antirouille ou modificateur de frottement : Leur rôle est de protéger les métaux ferreux "aciers et fonte" contre la corrosion par l'action conjuguée de l'eau et de l'oxygène de l'air et parfois d'une atmosphère saline et, par conséquent, d'éviter la formation de rouille.
- additif dispersant a pour fonction de maintenir en suspension stable toutes les impuretés solides "suies, débris d'usure, poussières...", pâteuses "boues à froid, gommages..." formées ou introduites au cours du fonctionnement. Ils empêchent notamment les résidus solides de s'agglomérer et limitent les risques de dépôts de boues "ou sludges" sur les surfaces froides.

3. 5. Analyse par spectroscopie infrarouge

Cette méthode d'analyse a pour objectif de déterminer les principaux groupements fonctionnels et les liaisons des atomes existant dans le HS20, ce qui nous a permis d'avoir une idée sur leur structure chimique. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier "FTIR" de type Thermo-Nicolet Nexus, modèle 670. La figure 3.6 décrit le spectre infrarouge du HS20 pur, celui-ci met en évidence les principales bandes d'absorption.

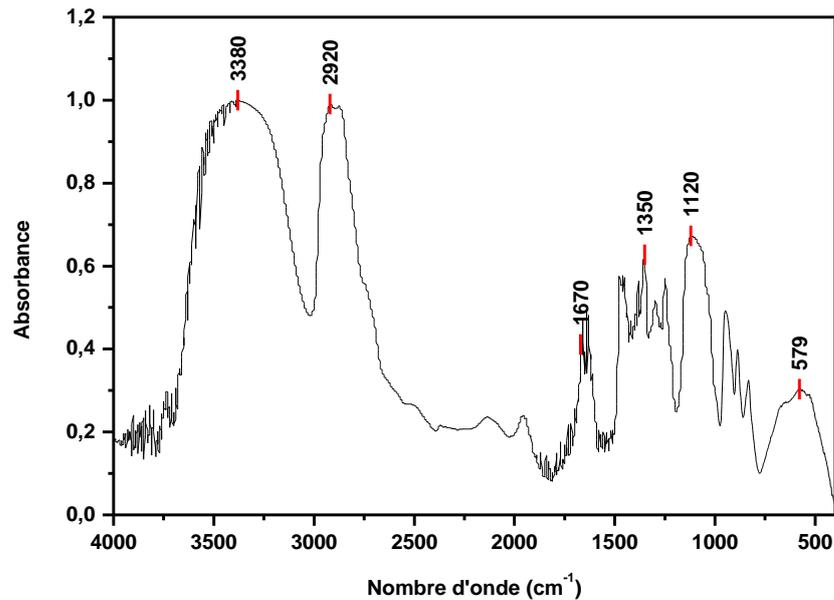


Figure 3.6 : Spectre infrarouge du HS20 pur.

Le spectre de la figure 3.6 présente [34, 60] :

- Un pic à 3380 cm^{-1} : correspond à l'élongation de la liaison O-H d'un polyalkylène glycol.
- Un pic à 2920 cm^{-1} : correspond au groupement CH_x d'un alcane.
- Un pic à 1670 cm^{-1} : correspond à la liaison C=O d'un amide.
- Un pic à 1350 cm^{-1} : correspond à l'élongation de la liaison N-C d'une amine.
- Un pic à 1120 cm^{-1} : correspond à l'élongation de la liaison C-O d'un polyalkylène glycol.
- Un pic à 579 cm^{-1} : correspond à la liaison N-C=O d'un amide.

L'absence du pic de la liaison N-H est un sérieux signal que l'additif provient d'une réaction d'un acide gras avec une amine secondaire.

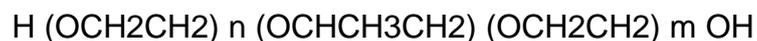
La caractérisation du HS20 nous a signifié que leurs caractéristiques sont compatibles avec les caractéristiques d'un polyalkylène glycol PR-type "M=300g/mol", ce qui nous a permis de conclure que l'additif incorporé dans le HS20 est ajouté à très faible concentration "de l'ordre de ppm", et cela n'a aucun

effet sur les caractéristiques physiques de l'huile de base. Le tableau 3.1 donne une comparaison entre ces deux fluides.

Tableau 3.1 : comparaison entre les caractéristiques physiques du HS20 et polyalkylène glycol PR-type.

Caractéristique physique	HS20 pur	polyalkylène glycol PR-type
Indice de réfraction à 20°C	1,461	1,461
Densité à 20°C (g/cm ³)	1,100	1,100
Viscosité à 50°C (mm ² /s)	20,196	18-22
pH à 10% dans l'eau	6,8	5-7

A partir du tableau 3.1 on peut prendre le polyalkylène glycol PR-type "tensioactif non-ionique" de formule générale :



Avec $n=2$ et $m=3$ ou l'inverse [61], comme le fluide de base du HS20.

3.6 : Bénéfices / Avantages

A la lumière des caractéristiques physico-chimiques du HS20, on va proposer les bénéfices et avantages suivants :

- bon comportement de la viscosité en fonction de la température "indice de viscosité moyen".
- Très bonne résistance au cisaillement.
- Bonne protection contre l'usure.
- Excellente protection contre la corrosion.
- antimoissant.

CHAPITRE 4

REGENERATION DU FLUIDE DE COUPE DE L'UNITE DE DEVLOPPEMENT DES TECHNOLOGIES DU SILICIUM D'ALGER.

4.1. Problématique

Le HS20 constitue l'objet principal de ce présent travail. Au cours de son utilisation, le HS20 se charge progressivement en particules métalliques provenant de l'usure du fil de découpage, de débris de silicium, voire en bactéries et de ces faits, doit être rechangé périodiquement.

Ces composés solides en suspension, responsables de la turbidité et de la coloration du HS20, diffèrent de par leur nature "organique ou minérale" et de par leurs caractéristiques, en particulier la densité et la granulométrie qui peuvent varier très largement. L'élimination quasi-totale des matières solides en suspension implique :

- Une technique de séparation des matières solides du liquide qui les renferment sous l'influence des forces de gravité "décantation par centrifugation", on désigne sous le terme, traitement physique.
- un traitement par des solvants organiques, on désigne sous le terme, traitement chimique.

4.2. Essai de centrifugation

Cet essai a pour objectif de tester l'effet de la force de pesanteur sur la décantation des particules solides en suspension, à savoir l'effet de la vitesse de centrifugation. Le slurry brut "HS20 usé" a été centrifugé à différentes vitesses à la température ambiante, en utilisant une centrifugeuse de type Hettich, modèle EBA3S. L'indice de réfraction a été mesuré à 30°C pour chaque échantillon centrifugé. La figure 4.1 représente l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la vitesse de centrifugation.

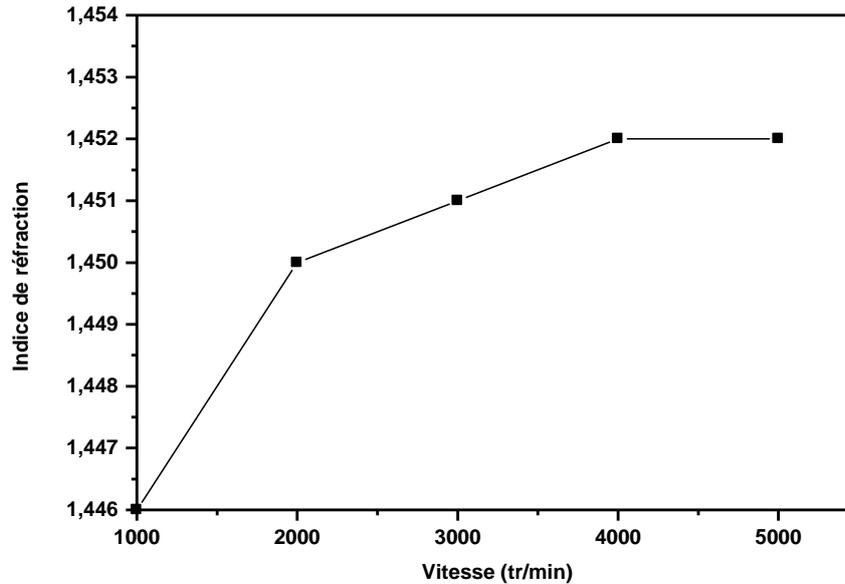


Figure 4.1 : Indice de réfraction en fonction de la vitesse de centrifugation.

La figure 4.1 illustre l'effet de la vitesse de centrifugation sur l'évolution de l'indice de réfraction du slurry. On remarque que la meilleure valeur est obtenue pour une vitesse de 4000 tr/min. par contre, pour des vitesses supérieures à 4000 tr/min, la valeur de l'indice de réfraction devient constante et égale à 1,452, cette valeur n'est pas compatible avec la valeur du HS20 pur qui est égale à 1,458 à 30°C. Ceci peut être expliqué dans ce sens : d'une part les particules solides en suspension sont beaucoup plus fines, ce qui diminue la probabilité de leurs décantations.

D'autre part, le processus de centrifugation peut être limitée par la viscosité de la phase liquide, plus la viscosité est élevée, plus la décantation y est inefficace. Donc l'utilisation d'une centrifugeuse thermostatée peut donner des bons résultats, mais on ne peut pas l'utiliser du fait de notre ignorance des caractéristiques de l'additif incorporé dans le HS20 et du "point d'éclair" correspondant. Ceci nous amène à favoriser la voie chimique par adjonction d'une substance qui facilite l'agglomération de ces particules et leurs décantations".

4.3. Essai de traitement chimique

L'extraction par solvant est considérée comme l'un des procédés les plus performants pour le recyclage des huiles usagées [53].

Ces essais ont pour objectif de choisir le meilleur solvant organique qui donnera une meilleure séparation des particules solides en suspension du HS20 sans aucun effet secondaire. Pour ceci, le solvant doit :

- avoir la solubilité maximale pour le HS20.
- être performant pour la formation de boue.
- avoir un point d'ébullition le plus bas possible.

4.3.1. Matières employés

L'huile de coupe utilisée de découpage des lingots de silicium "HS20" a été stockée pendant plusieurs jours pour permettre aux grandes particules suspendues de s'arranger sous la pesanteur.

Les solvants utilisés pour l'extraction sont respectivement le dichlorométhane, le trichlorométhane, l'éthanol, et le 1- butanol, acétone.

Les solvants ont été choisis selon la classification de Burrell [62] i.e. solvants de capacité élevée "alcools «solvants portiques»", capacité modérée "cétone «solvant aprotique polaire»" et de basse capacité ou non ("dichlorométhane, trichlorométhane «solvants aprotiques apolaires). Il est à noter que les solvants choisis sont largement utilisés dans l'industrie notamment, comme agents extracteur des composés organiques [63]. L'utilisation de ces derniers solvants est basée sur leur capacité de former le lien d'hydrogène.

Les caractéristiques des solvants utilisés sont résumées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1 : caractéristiques des solvants employés.

Solvants	Densité (g/cm ³) à 20°C	Viscosité (mpa.s) à 25°C	Aspect	Source
Dichlorométhane	1,326	0,413	Incolore	Panreauc
Trichlorométhane	1,489	0,537	Incolore	Panreauc
Ethanol	0,789	1,074	Incolore	Panreauc
1-butanol	0,875	2,544	Incolore	Panreauc
Acétone	0,790	0,306	Incolore	Fluka

4.3.2. Processus d'extraction

Un mélange d'huile de coupe usée "slurry" et solvant est secoué dans un tube à essai de 30 ml pour assurer un mélange proportionné.

Le rapport solvant/ huile a été choisi 1:2 "v/v". La boue a été arrangée à la température ambiante. Le traitement de la solution est suivi à l'aide d'un turbidimètre HANNA, modèle HI88703. Cette turbidité caractérise le trouble de la solution et est exprimée en NTU "Nephelometric Turbidity Unit".

La turbidité du slurry brut a été trouvée 1700 NTU, celle du HS20 pur est 0,2 NTU. Les résultats obtenus pour les différents solvants sont représentés sur la figure 4.2.

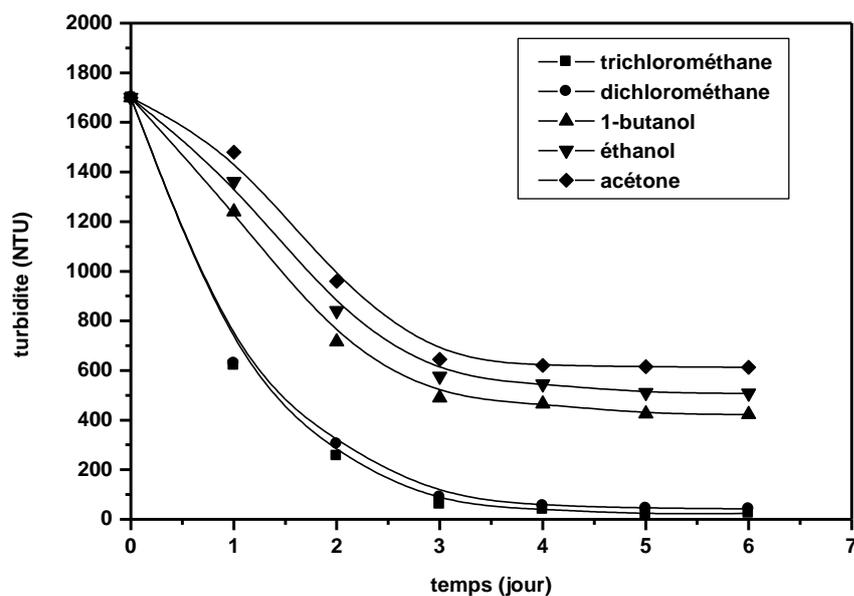


Figure 4.2 : Evolution de la turbidité du Slurry en fonction du temps de traitement.

La figure 4.2 montre l'évolution de la turbidité du slurry en fonction du temps de traitement. On remarque que la turbidité du slurry diminue d'une manière notable pendant les trois premiers jours, ce qui se traduit par le fait que la quantité d'enlèvement de la boue augmente en augmentant le temps de traitement. Le taux d'arrangement était maximal pendant les trois premiers jours. Cependant, la turbidité continue à diminuer jusqu'à 5 jours pour le dichlorométhane, trichlorométhane, 1-butanol et l'éthanol et jusqu'à 4 jours pour l'acétone.

Un temps de traitement supplémentaire n'apporte des gains en turbidité et a un effet négligeable sur l'arrangement de la boue.

Un rapport solvant /slurry de 1:2 "v/v" concernant les alcools et l'acétone était insuffisant pour extraire toute l'huile ce qui se traduit par le fait que le solvant devient saturé par l'huile, donc l'extraction maximale de huile nécessite un rapport solvant/slurry très élevé.

Par contre un rapport solvant/slurry de 1:2 "v/v" pour le trichlorométhane et le dichlorométhane était suffisant pour favoriser la décantation de la majorité des particules en suspension. Les valeurs de l'efficacité après six jours de traitement pour les différents solvants sont récapitulées dans le tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Efficacité de traitement du slurry pour les différents solvants employés.

Solvant	Trichlorométhane	dichlorométhane	1Butanol	Ethanol	Acétone
Efficacité(%)	96,5	96	73	66	58

4.3.3. Etude gravimétrique

Cette étude a pour objectif de déterminer le pourcentage de la boue formée pour chaque solvant. Après la durée de traitement, la solution "solvant + huile" a été séparée de la boue. La boue a été dispersée trois fois avec le même solvant pour extraire toute huile restante. La boue ensuite filtrée à l'aide d'une rampe de filtration de marque PALL, modèle n° 1531-107B-G289X et on a utilisé une membrane filtrés PALL "0,45µm". La membrane a été alors séchée jusqu'au poids constante à une température de "105°C".

Le pourcentage de la boue a été calculé pour un échantillon de 10 ml traité selon l'équation suivante :

$$\alpha(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_{\text{slurry}} - m_{\text{HS20}}} * 100 \quad (4.1)$$

- α : pourcentage de la boue "%"
- m_1 : masse de la membrane après la filtration "en g".
- m_2 : masse de la membrane avant la filtration "0,2 g".
- m_{HS20} : masse du HS20 pur "11g".
- m_{slurry} : masse du slurry brut "11,5 g".

Les résultats de cette étude sont représentés sur la figure 4.3.

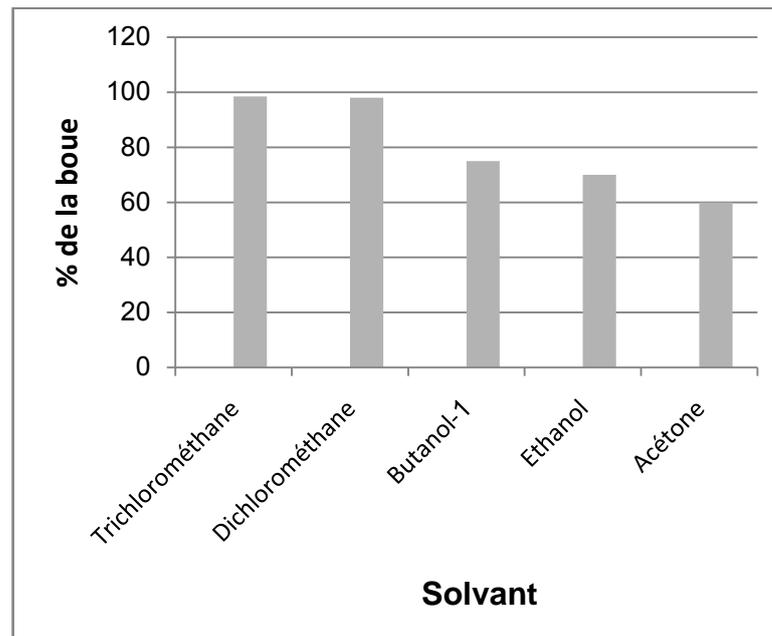


Figure 4.3 : pourcentage de la boue formée pour chaque solvant utilisé.

La figure 4.3 indique la performance de divers solvants pour la formation de boue. Le trichlorométhane produit le plus de boue, suivi du dichlorométhane, puis du 1-butanol, éthanol et l'acétone. On remarque : d'une part que le trichlorométhane et le dichlorométhane donnent des résultats intéressants malgré

leur capacité de former le lien d'hydrogène soit très basse ou négligeable, dans ce cas, l'effet de ces deux solvants peut être expliqué par le fait que ces types de solvants peuvent former des paires d'ions que l'on appelle agrégats $(R^+, Cl^-)_n$ et puisque le chlore est plus électronégatif que le silicium, il peut attirer les particules de silicium chargées positivement ce qui facilite l'agglomération des particules en suspension et donc leur décantation[64] .

D'autre part, la différence de formation des boues n'est que de 0,5 % entre le trichlorométhane et le dichlorométhane. Cependant, en raison de son faible point d'ébullition, le dichlorométhane a été préféré au trichlorométhane.

Il est à noter que l'utilisation de dichlorométhane présente l'avantage certain qui est le suivant : solvant non explosif. En outre, l'évaporation et la récupération de ce solvant sont plus simples. Il peut donc être réutilisé pour des extractions ultérieures sur le même site ou sur un autre, permettant ainsi de réaliser une économie d'échelle sur l'achat du dichlorométhane [65]. Cependant les alcools sont préférés lorsqu'il s'agit d'effectuer une addition électrophile sur une oléfine, ou lorsqu'il s'agit de faire une réaction de substitution de type S_N^1 , par contre, les polyglycols qui contiennent le groupement d'hydroxyde sont des intermédiaires chimiques utiles. Le groupe d'hydroxyde subira la réaction à des cétones pour produire des acétates, ce qui limite l'utilisation de l'acétone [64].

4.4. Optimisation du rapport dichlorométhane/slurry

Cette étude a pour objectif de déterminer le volume minimal du solvant qui va donner des bons résultats. Pour optimiser le rapport dichlorométhane /slurry. Le traitement a été effectué à différents volume de solvant pour le même volume du slurry. Les résultats de la turbidité pour différents rapport dichlorométhane/slurry brut sont représentés sur la figure 4.4.

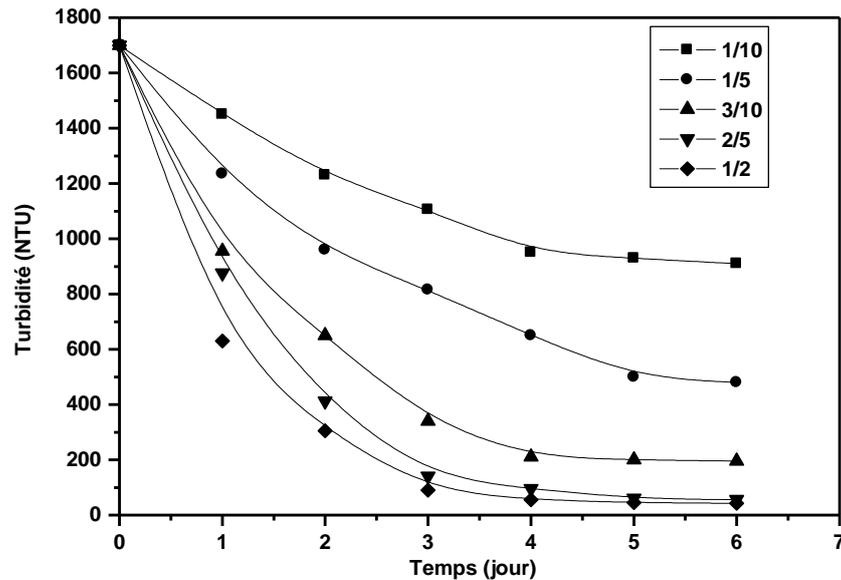


Figure 4.4 : Evolution de la turbidité du slurry en fonction du temps de traitement à différents volume de dichlorométhane.

La figure 4.4 illustre l'évolution de la turbidité du slurry en fonction du temps de traitement à différents rapport de dichlorométhane/slurry. On remarque d'une part que l'efficacité du traitement augmente avec l'augmentation du rapport dichlorométhane/slurry. D'autre part, l'efficacité de traitement pour un rapport de 2:5 "v/v" et 1:2 "v/v" est presque la même. C'est pourquoi, on prend le rapport dichlorométhane/slurry 2:5"v/v" comme référence pour effectuer le traitement.

4.4.1. Traitement par dichlorométhane

Un échantillon de slurry a été traité par le dichlorométhane "le rapport dichlorométhane/ slurry est 2:5 $\langle v/v \rangle$" pendant six jours. Après six jours de traitement, la solution dichlorométhane- huile a été séparée de la boue. Le dichlorométhane a été récupéré par la distillation sous vide pour diminuer la coloration et avoir une solution compatible avec la solution pur. La turbidité du fluide traité après l'évaporation du solvant chute à 40 NTU, ce qui correspond à une rétention de 96% des matières en suspension. Pour évaluer les traces de dichlorométhane qui restent mélangées avec le fluide régénéré après leur distillation. On a construit la courbe d'étalonnage qui représente l'indice de réfraction "mesuré à 30°C" en fonction de pourcentage "a" de HS20 pur mélangé avec le dichlorométhane. Les résultats sont représentés sur la figure 4.5.

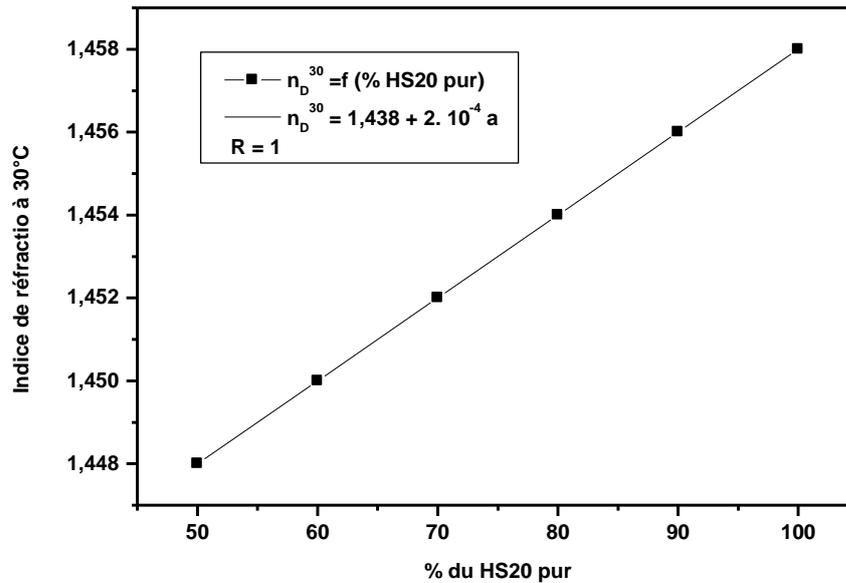


Figure 4.5 : L'évolution de l'indice de réfraction en fonction du pourcentage de HS20 pur dans le dichlorométhane.

La valeur de l'indice de réfraction de l'échantillon traité, après la récupération de dichlorométhane était 1,457 à 30°C. L'extrapolation donne un pourcentage de dichlorométhane de l'ordre de 5% reste incorporer dans le fluide après leur évaporation, ce qui correspond à un volume de 2ml de dichlorométhane dans 100 ml de HS20.

4.4.2. Analyse du fluide traité

- Densité : La valeur de la densité du HS20 régénéré a été trouvée de l'ordre de $1,105 \text{ g/cm}^3$ à 20°C. Cette valeur est légèrement supérieure à celle du HS20 pur qui est égale à $1,100 \text{ g/cm}^3$ à 20°C. Ceci peut être expliqué, d'une part : par le reste d'un certain pourcentage de dichlorométhane après la distillation comme on a vérifié précédemment par la courbe d'étalonnage. D'autre part, par la présence des particules en suspension qui ne sont pas décantés.
- Viscosité : Les valeurs de la viscosité du HS20 régénéré à 40 et 100°C sont respectivement 28,1 et 4,8 mm^2/s . Ces valeurs sont légèrement inférieures à ceux du HS20 pur qui sont respectivement 29,6 et 5 mm^2/s , ce qui est attendu parce que : d'une part, le fluide régénéré contient une teneur de

solvant qui reste incorporé après la distillation. D'autre part, le fluide régénéré ne subit aucune oxydation. Selon Jean Ayel [34] l'oxydation des huiles conduit à l'augmentation de la viscosité.

- Indice de viscosité : L'indice de viscosité du HS20 régénéré a été trouvé de l'ordre de 85, ceci peut être expliqué par le fait que la viscosité du HS20 régénéré peu diminuer avec la température que celle du HS20 pur.
- pH : Le pH du HS20 régénéré à 10% dans l'eau à été trouvé de l'ordre de 6,7 à 25°C, cette valeur est compatible avec la valeur du HS20 pur qui est égale à 6,8 à 25°C. Donc le fluide ne subit aucune altération après leur utilisation, alors ne vieillisse pas [34].
- Résistivité : La résistivité du HS20 régénéré est de l'ordre de $2,38 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, cette valeur est de même ordre de grandeur que celle du HS20 pur qui est de l'ordre de $2,5 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$. encore une fois ce résultat est attendu du fait d'une part le solvant utilisé pour l'extraction est apolaire donc n'a aucun effet sur l'oxydation de HS20. D'autre part, le pH du mélange "slurry – dichlorométhane" est compris entre 6,5 et 9 "7" ce qui facilite la transformation des ions métalliques en composés insolubles et permet alors leur séparation par décantation, donc limite leur effet comme catalyseurs [66].
- Indice d'acidité : La valeur de l'indice d'acidité du HS20 régénéré trouvée est de l'ordre de 0,123mgKOH/g. On remarque que la valeur de l'indice d'acidité du HS20 régénéré n'augmente pas plus que celle du HS20 pur qui est égale 0,112 mgKOH/g, ce qui nous a permis de déduire que le HS20 ne s'oxyde plus, étant donné que l'oxydation des huiles conduit à l'augmentation de l'indice d'acidité par la production des composés acides [57] ".
- Indice d'alcalinité : La valeur de l'indice d'alcalinité du HS20 régénéré à été trouvée de l'ordre de 0,575 mgKOH/g. Cette valeur est compatible avec celle du HS20 pur qui égale 0,561 mgKOH/g. A partir des valeurs des indices d'alcalinité et d'acidité qui sont compatibles avec celles du HS20 pur, on peut déduire que l'additif incorporé dans le fluide de base du HS20 ne subit aucun changement et ne décante plus au cours de traitement.

- Analyse par spectroscopie infrarouge : Le spectre infrarouge du fluide régénéré "figure 4.6" présente les mêmes pics que le spectre du HS20 pur.

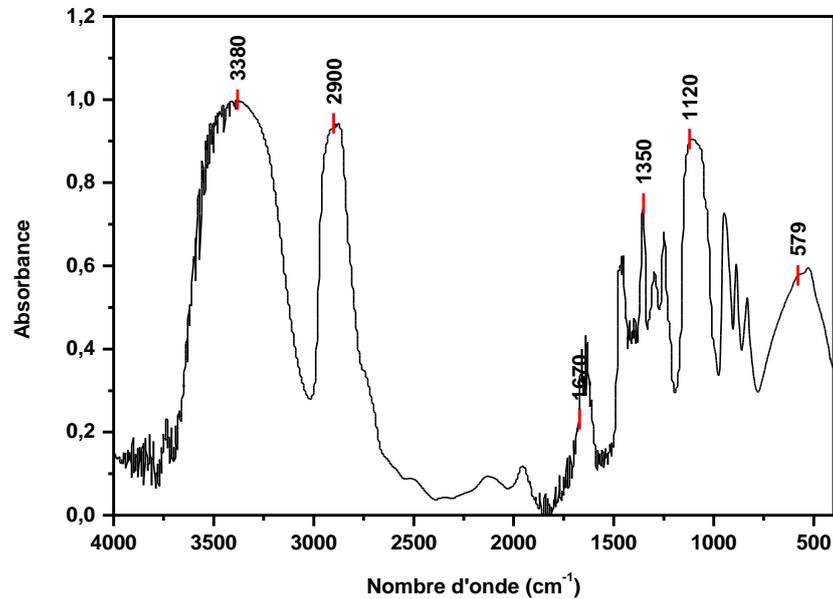


Figure 4.6 : spectre infrarouge du HS20 régénéré.

Le spectre du HS20 régénéré ne présente aucuns autres pics dirigés : soit vers le haut "absorbances positives" correspondent à l'apparition de produits nouveaux ; soit vers le bas, elles décèlent la disparition de certains constituants de l'huile neuve si l'on compare avec celui du HS20 pur sauf le pic à 2900 cm⁻¹ qui a apparu à 2920 dans le spectre infrarouge du HS20 pur, ce qui se traduit par l'absorption de la liaison C-H de dichlorométhane. Donc, le HS20 n'oxyde plus.

Le tableau 4.3 résume une comparaison entre les caractéristiques physico-chimiques du HS20 pur et HS20 régénéré.

Tableau 4.3 caractéristiques physico-chimiques du HS20 pur et HS20 régénéré.

Caractéristiques physico-chimiques.	HS20 pur.	HS20 régénéré.
Indice de réfraction à 20°C	1,461	1,460
Densité (g/cm ³) à 20°C.	1,100	1,105
Viscosité (mm ² /s) à 40°C.	29,6	28,1
Viscosité (mm ² /s) à 100°C.	5	4,8
Indice de viscosité	90	85
pH à 25°C.	6,8	6,7
Résistivité à 25°C.	2,5 10 ⁵	2,38 10 ⁵
Indice d'acidité (mgKOH/g)	0,112	0,123
Indice d'alcalinité (mgKOH/g)	0,561	0,575

D'après les résultats de l'analyse du fluide régénéré qui sont peu compatibles avec les caractéristiques du HS20 pur. Donc, on peut déduire que ce processus de réutilisation pourrait être industriellement faisable. Dans ce cas, le rendement du HS20 régénéré est basé sur la masse initiale du slurry brut prise et la masse du fluide régénéré et peut calculer selon la formule (4.2) :

$$\eta(\%) = \frac{m_{\text{slurry}} - m_{\text{FR}}}{m_{\text{slurry}} - m_{\text{HS20 pur}}} * 100 \quad (4.2)$$

Où :

- η : rendement du HS20 régénéré "en %".
- m_{slurry} : masse de slurry brut "en g".
- m_{FR} : masse de fluide régénéré "en g".
- $m_{\text{HS20 pur}}$: masse du HS20 pur "en g".

Le calcul nous a donné un rendement d'huile de l'ordre de 90%.

Le rendement du fluide traité par la centrifugation est de l'ordre de 30% donc, ce processus de traitement n'est pas efficace.

4.5. Conclusion

Le HS20 est un lubrifiant synthétique de type polyalkylène glycol "PAG" destinés à la lubrification et au refroidissement de l'outil de coupe des briquettes de silicium. Ce type d'huile possède une remarquable stabilité au cisaillement et une résistance à la dégradation thermique et à l'oxydation [29]. A la lumière des résultats obtenus après le traitement du slurry, on déduit que le HS20 permet de lutter contre la formation de boues et de dépôts "l'additif reste incorporé dans le HS20 après le traitement".

Leur base PAG est renforcé par un additif de type amide d'acide gras qui a la propriété : antiusure, anticorrosion, antirouille et dispersant. L'absence de paraffine permet de conserver un point de congélation plus bas ce qui facilite une lubrification immédiate lors des arrosages par temps frais. Comme le HS20 ne se fige pas, il est aussi plus facile de s'infiltrer entre les "lingot de silicium, fil de coupe, SiC" au début de découpage.

CHAPITRE 5

TRAITEMENT DU FLUIDE DE COUPE PAR ULTRAFILTRATION

5.1. Introduction

La séparation de la phase solide à partir d'un fluide de coupe peu visqueux appelé HS20 est très difficile et nécessite l'emploi de l'ultrafiltration. Un mélange appelé le slurry fluide de coupe HS20- phase solide en suspension "particules de carbure de silicium et débris de silicium, métaux" a été ultrafiltré à l'aide d'une membrane de PES 1kDa de 28,7 cm² de surface. La turbidité du slurry brut initialement de 1700 NTU chute à une valeur de 10 NTU " dans leur perméat", ce qui correspond à une rétention de 99,5% de particules en suspension.

La turbidité du slurry prétraité chute à 19 NTU dans le perméat, ce qui correspond à une rétention de 98,8% de particules en suspension. Il est à noter que les débits de perméat ont très considérables et ce pendant les premières minutes, et diminuent d'une manière graduelle pour atteindre un état quasi-stable à la fin de l'expérience. Le perméat de slurry brut a été obtenu avec 98% de rendement, celui de slurry prétraité a été obtenu avec 94% de rendement.

5.2. Matériels et méthodes

5.2.1. Membranes et modules

La membrane utilisée dans cette étude est une membrane circulaire de polyethersulfone Omega[™] de PALL avec un seuil de coupure de 1kDa et un diamètre de 62 mm "28,7 cm² de surface, taille des pores 0,1µm".

La cellule de filtration est une cellule "modèle 8200, Amicon[®]", "Fig. 5.1" de de Millipore "France". La membrane testée est de type N⁰ OM001062 et provient de PALL également. Le volume de perméat a été déterminé en utilisant simplement une éprouvette de 100 ml.

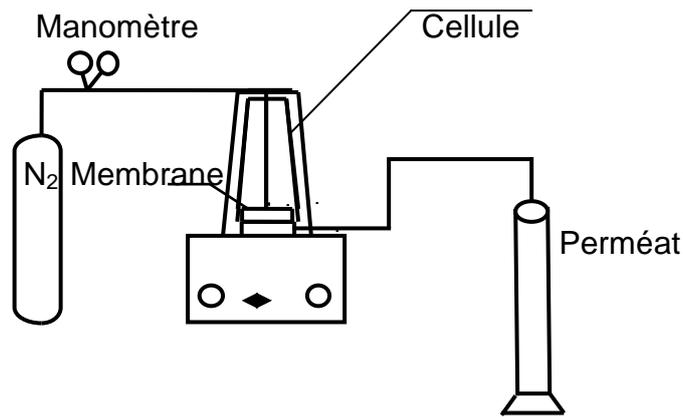


Figure 5.1 : Diagramme schématique du pilote de laboratoire d'UF

5.2.2. Slurry

Le slurry est un mélange du fluide de coupe HS20 chargé par les particules de carbure de silicium "SiC" et débris de silicium, voire en particules métalliques provenant de l'usure du fil de découpage "i.e. le fluide usé". Il est d'aspect noirâtre avec un pH mesuré de 6,9. Toutes les expériences ont été entreprises à la température ambiante "20°C".

5.2.3. Déroulement d'une expérience d'ultrafiltration

Le film polymère d'épaisseur e "membrane" est placé dans la cellule et est fixé à l'aide d'un joint en téflon. Le mélange "Slurry" est introduit dans la cellule d'ultrafiltration. Le joint en téflon déterminant la surface effective de la membrane. La cellule est maintenue sous pression au moyen d'une bouteille d'azote. La pression est contrôlée à l'aide d'un manomètre. On laisse le mélange à filtrer pendant la durée de l'expérience à la température ambiante. Le perméat a été recueilli dans une éprouvette de 100ml.

5.2.4. Mesures

Le volume V de perméat recueilli après une durée contrôlée est mesuré à l'aide d'une éprouvette. Connaissant la surface effective A de la membrane, on peut déduire le flux de perméation J , exprimé en $L/h.m^2$, à l'aide de l'équation suivante :

$$J = \frac{V}{A \cdot t} \quad (5.1)$$

Où :

- J : le flux de perméat "L/h.m²".
- V : volume de perméat "L".
- A : surface effective de la membrane "m²".
- t : la durée de filtration "h"

5.3. Résultats et discussion

5.3.1. Validité de la loi de DARCY

La figure 5.2 représente l'évolution de flux du perméat en fonction de la pression transmembranaire pour l'eau ultrapure, on remarque que le flux de perméat est proportionnel à la pression transmembranaire, ceci est en parfaite concordance avec la loi de DARCY [67]. Equation (5.2).

$$J = B \frac{\Delta P}{\mu} = \frac{\Delta P}{\mu R_m} \quad (5.2)$$

- J : flux de perméat "L/h.m²"
- ΔP : la pression transmembranaire "bar"
- μ : la viscosité de perméat "pa.s"
- B : perméabilité de la membrane "m"
- R_m : résistance spécifique de la membrane "m⁻¹"

Donc la perméabilité hydraulique de la membrane est de $2,4 \cdot 10^{-12}$ m, ce qui nous a donné une résistance spécifique de membrane de l'ordre de $4,16 \cdot 10^{11}$ m⁻¹.

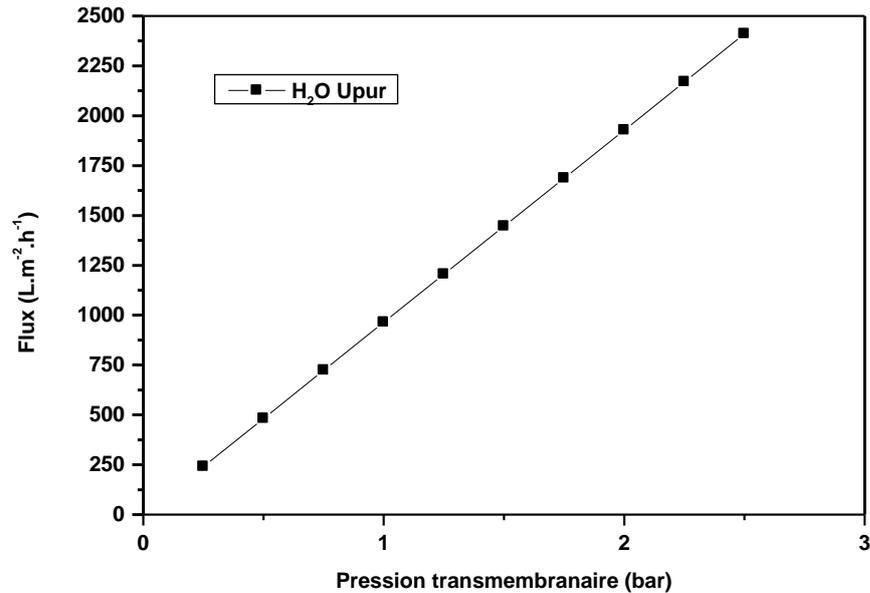


Figure 5.2 : Evolution du flux avec la pression transmembranaire pour une membrane de PES 1kDa pour l'eau ultrapure.

5.3.2. Ultrafiltration du fluide de coupe

▪ Evolution du flux au cours du temps

La figure 5.3 présente la variation du flux de perméat au cours du temps pour le HS20 pur, le slurry brut et pour le slurry traité par le dichlorométhane. La pression est maintenue constante à une pression de 1 bar lue sur un manomètre inséré dans le compartiment retentât.

Le flux du HS20 pur est resté constant à une valeur de "72 L m⁻² h⁻¹", ceci nous a démontré que les macromolécules du HS20 ne sont ni adsorbés ni retenus au cours de leur filtration. Pour le slurry prétraité, le flux est légèrement supérieur au début de filtration à celui du HS20 pur ; le fluide est moins visqueux que le HS20 pur grâce à l'existence d'une teneur de solvant persistante après leur évaporation, puis diminue au cours du temps jusqu'à une valeur constante (palier) de l'ordre de 60 L m⁻² h⁻¹.

Pour le slurry brut, la filtration était rapide pendant les premières minutes, et devient moins et ce graduellement au cours du temps pour atteindre un état quasi-stable à la fin de l'expérience, la diminution du flux de la valeur initiale était

90%. Les particules solides "carbure de silicium, débris de silicium" ont été déposées et se sont accumulés sur la surface de la membrane qui progressivement développe une couche du gâteau. La résistance en série aidé pour confirmer les résultats au sujet de formation de la filtration sur gâteau. Comme indiqué dans la figure 5.4 dans la gamme linéaire des courbes, la perméabilité de la membrane pour le HS20 pur était $1,6 \cdot 10^{-11} \text{m}$, celle du slurry prétraité avec le gâteau était $9,4 \cdot 10^{-12} \text{m}$ et la perméabilité du slurry brut avec le gâteau était $9,55 \cdot 10^{-13} \text{m}$. La perméabilité de la membrane a été déterminée selon la loi de Darcy " le flux est directement proportionnel a la pression transmembranaire" qui peut être exprimé par l'équation (5.3) :

$$J = B \frac{\Delta P}{\mu} = \frac{\Delta P}{\mu(R_g + R_m)} \quad (5.3)$$

- R_g : résistance de gâteau " m^{-1} "

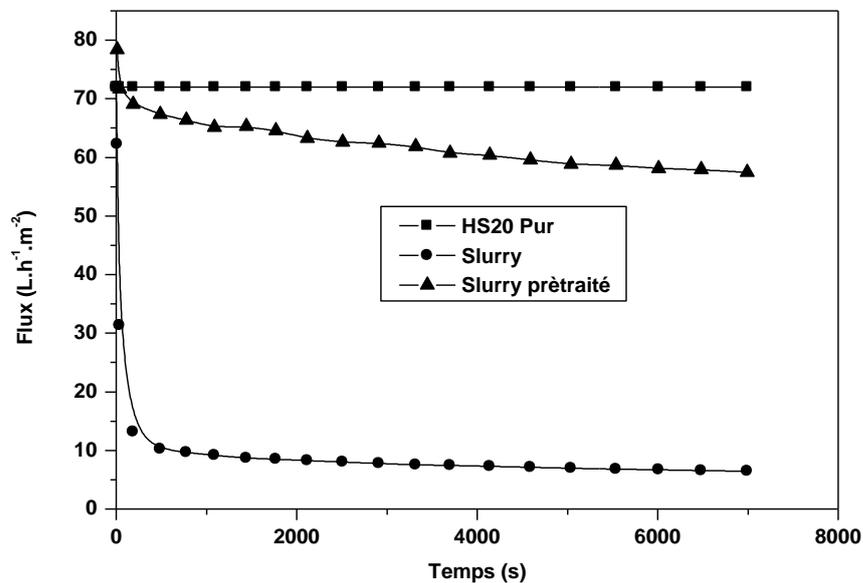


Figure 5.3 : Evolution du flux de perméat au cours du temps pendant l'ultrafiltration du HS20, slurry brut, slurry prétraité " $\Delta P = 1 \text{ bar}$ "

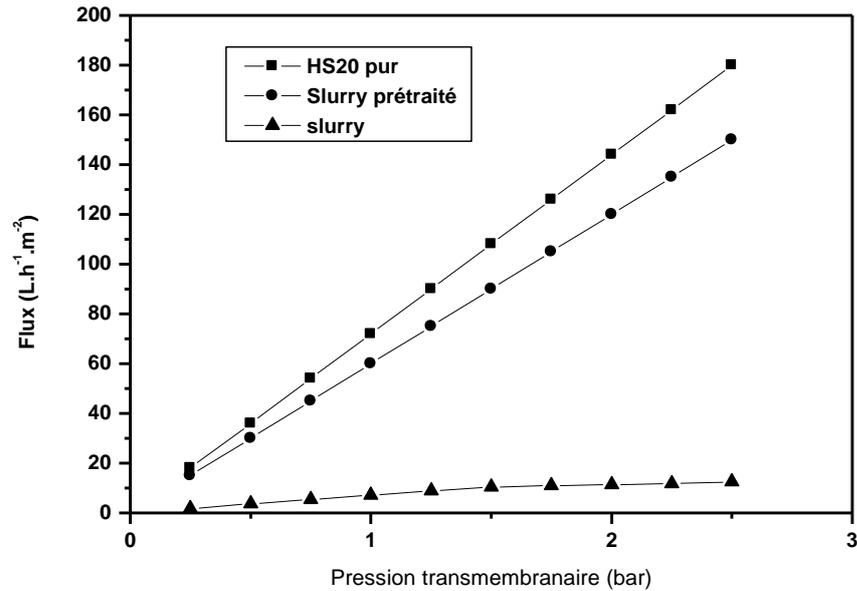


Figure 5.4 : Evolution du flux avec la pression transmembranaire pour une membrane de PES 1kDa pour : HS20 pur, slurry prétraité, Slurry brut et après 2h de filtration

- Filtration avec formation de gâteau

Au fur et à mesure que le liquide traverse la membrane, il contribue à l'augmentation de l'épaisseur de la membrane et à l'augmentation de la résistance à son écoulement.

L'écoulement d'un liquide caractérisé par un débit Q est, suivant la loi de Darcy, proportionnel à la différence de pression ΔP , à la surface A du milieu et inversement proportionnel à la résistance du milieu R_t et à la viscosité dynamique du liquide μ [68] :

$$Q = \frac{A \Delta P}{\mu R_t} = \frac{dV}{dt} \quad (5.4)$$

Dans notre cas, la résistance est la somme de la résistance de la membrane R_m et du gâteau R_g qui est proportionnel à la quantité de gâteau

déposé. Celle-ci étant proportionnelle au volume de filtrat qui s'écoule à travers le filtre :

$$R_t = R_m + R_g \quad (5.5)$$

$$R_g = \frac{\alpha C V}{A} \quad (5.6)$$

- α : la résistance spécifique de gâteau "m/Kg"
- C : la concentration en solide mesuré en kg de gâteau déposé par volume de filtrat écoulé "Kg/m³"
- V : volume de filtrat "m³"
- A : la surface de la membrane "m²"

En combinant les équations (5.4) et (5.6) on trouve : L'équation de base de la filtration avec formation de gâteau.

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\Delta P A^2}{\mu[\alpha C V + A R_m]} \quad (5.7)$$

- Filtration à pression constante

Au cours d'un essai de filtration à pression constante, le volume de filtrat est relevé en fonction du temps. Par une régression linéaire qui peut être définie par l'équation de Ruth [69] :

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu R_m}{A \Delta P} + \frac{\mu \alpha C}{2 A^2 \Delta P} V \quad (5.8)$$

De l'étude précédente il en ressort des informations qualitatives sur le débit de filtration:

- ♦ il augmente quand la surface filtrante augmente.
- ♦ il augmente quand la viscosité diminue.
- ♦ Il augmente quand la concentration en solide diminue.

L'équation (5.8) est largement utilisée pour l'analyse de l'opération de filtration à pression constante. Elle suggère que α et R_m peuvent être déterminées respectivement par la pente et par l'ordonnée à l'origine de la courbe t/V en fonction de V "Fig. 5.5". Les valeurs de c et de α sont souvent difficiles à mesurer séparément. Il est donc indispensable d'introduire un autre paramètre caractérisant la filtration est le coefficient de filtrabilité défini de la manière suivante pour des essais effectués à pression constante :

$$F_k = \frac{\mu\alpha C}{\Delta P} \quad (5.9)$$

Le coefficient de filtrabilité est un paramètre essentiel qui caractérise le débit de filtration. Une croissance dans le F_k indique la diminution de flux du perméat du liquide due au colmatage de la membrane. Ce paramètre est proportionnel à la concentration des matières en suspension et à la viscosité de la phase liquide.

Il est donc possible de déterminer la résistance de la membrane ainsi que le coefficient de filtrabilité de la suspension.

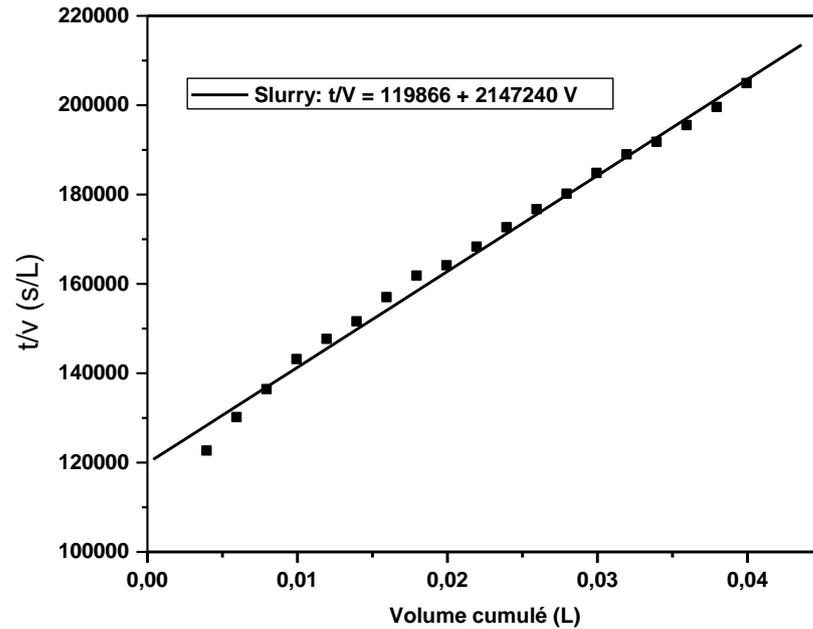


Figure 5.5 : Evolution de t/V avec V pour la détermination de R_m , F_k et l'indice de colmatage "Slurry brut".

L'équation de Ruth pour la filtration de slurry brut à pression constante "1bar" est :

$$\frac{t}{V} = 119866 + 2147240V \left(\frac{s}{L}\right)$$

Donc :

$$\frac{\mu R_m}{\Delta P} = 119866 \cdot 10^3 \text{ (s} \cdot \text{m}^{-3}\text{)}$$

D'où :

$$R_m = 4,30 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$$

$$\frac{\mu\alpha C}{2A^2\Delta P} = 2,14724 \cdot 10^{12} (\text{s} \cdot \text{m}^{-6})$$

D'où :

$$\alpha C = 4,42 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-2}$$

$$R_g = 6,16 \cdot 10^{11} \text{ m}^{-1}$$

$$F_k = 3,53 \cdot 10^7 \text{ s} \cdot \text{m}^{-2}$$

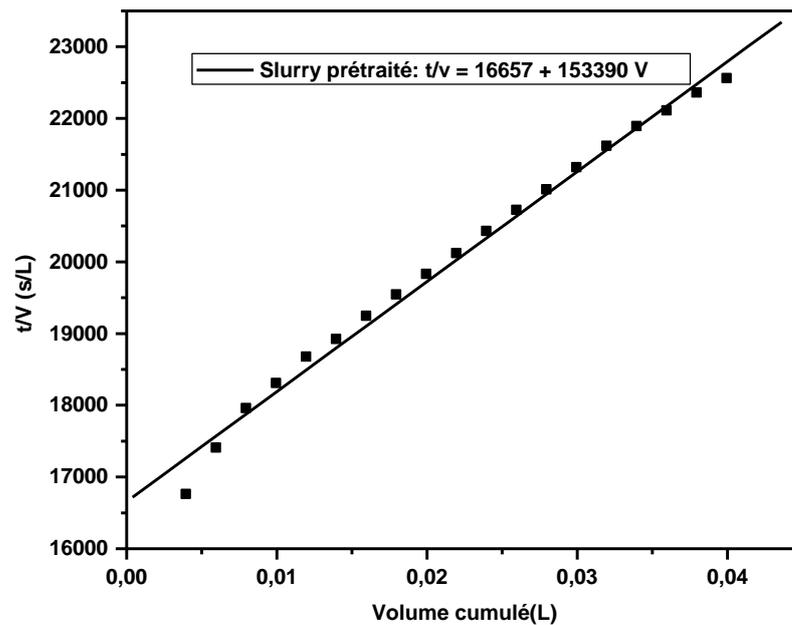


Figure 5.6: Evolution de t/V avec V pour la détermination de R_m , F_k et l'indice de colmatage "Slurry prétraité".

L'équation de Ruth pour la filtration de slurry prétraité "Figure 5.6" à pression constante "1bar" est :

$$\frac{t}{V} = 16657 + 153390 V \left(\frac{s}{L}\right)$$

D'où :

$$R_m = 6,12. 10^{10} m^{-1}$$

$$\alpha C = 3,23. 10^{12} m^{-2}$$

$$R_g = 4,50. 10^{10} m^{-1}$$

$$F_k = 2,52. 10^6 s.m^{-2}$$

Les valeurs des résistances de la membrane et de gâteau déterminées pour les deux cas sont rapportées dans le tableau 5.1 :

Tableau 5.1 : Les valeurs de résistances et leur % de la résistance totale de la membrane PES avant et après avoir un colmatage par le slurry brut et le slurry prétraité.

Slurry brut			
	R_m	R_g	R_t
valeurs de résistance ($\times 10^{-11}$) m^{-1}	4,30	6,16	10,46
% valeurs de R_t	40	60	100
Slurry prétraité			
	R_m	R_g	R_t
valeurs de résistance ($\times 10^{-10}$) m^{-1}	6,12	4,50	10,62
% valeurs de R_t	58	42	100

A la lumière de ces résultats "tableau 5.1" nous pouvons avancer que la formation de gâteau est la cause principale de colmatage de la membrane. Pour le slurry brut, la résistance de la membrane contribue à 40% de la résistance totale. La résistance de gâteau est le facteur principal, qui est 60% de toute la résistance.

Pour le slurry prétraité, la résistance de la membrane est le facteur principal, qui est 58% de la résistance totale. La résistance de gâteau contribue à 42% de toute la résistance.

- Indice de colmatage

Un nouvel indice noté en tant qu'indice de colmatage, qui est un paramètre macroscopique et un très bon indicateur du potentiel de colmatage, est déterminé comme rapporté par Schippers et al [70].

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu R_m}{A \Delta P} + \frac{\mu \alpha C}{2A^2 \Delta P} = a + MFI V \quad (5.10)$$

La courbe obtenue "Figure 5.5" a une seule portion, qui est la formation de gâteau "filtration avec gâteau" pour les deux types de fluide filtrés "slurry brut, slurry prétraité". Notez que la courbe ne présente ni la partie d'adsorption ni la partie de compression, ce qui se traduit par le fait que la membrane de PES n'adsorbe pas les particules solides et le gâteau est incompressible, ceci est en parfait concordance avec l'équation de Ruth. Pour obtenir la valeur de l'indice de colmatage, nous avons déterminé la pente de la courbe. L'indice de colmatage pour le slurry brut est obtenu 2147240s/L², celui du slurry prétraité est 153390 s/L², ce qui nous a permis de conclure que l'indice de colmatage pour le slurry brut est 14 fois celui de slurry prétraité. Ceci est normal, parce que le prétraitement par le dichlorométhane conduit à une élimination de 90% de matière en suspension.

5.4. Analyse de perméat

5.4.1. Caractéristiques physicochimiques

Les valeurs de la densité, viscosité, indice de viscosité, pH, résistivité, indice d'acidité, indice d'alcalinité, indice de réfraction pour le HS20 pur le perméat du slurry brut et de slurry prétraité sont rapportées dans le tableau 5.2 :

Tableau 5.2 : Caractéristiques physico-chimiques des deux types de perméat et HS20 pur.

Caractéristiques physico-chimiques	HS20 pur	Perméat du slurry brut	Perméat du slurry Prétraité
Indice de réfraction à 20°C	1,461	1,461	1,460
Densité à 20°C. (g/cm ³)	1,100	1,101	1,103
Viscosité (mm ² /s) à 40°C.	29,6	29,5	28,2
Viscosité (mm ² /s) à 100°C.	5	5	4,8
Indice de viscosité	90	90	85
pH à 10% dans l'eau à 25°C.	6,8	6,8	6,7
Résistivité à 25°C.	2,5 10 ⁵	2,45 10 ⁵	2,40 10 ⁵
Indice d'acidité (mgKOH/g)	0,112	0,114	0,118
Indice d'alcalinité (mgKOH/g)	0,561	0,565	0,570

A partir du tableau 5.1, on remarque d'une part que les caractéristiques physico-chimiques de perméat du slurry brut sont en parfaite concordance avec celles du HS20 pur, ce qui nous a permis de conclure que le processus d'ultrafiltration est un processus efficace pour le traitement du slurry. D'autres parts, celles de perméat du slurry prétraité sont peu différentes de celles du HS20 pur, ce qui se traduit par la présence d'une teneur de solvant qui reste incorporer dans le fluide après leur distillation sous vide.

5.4.2. Turbidité

La turbidité du slurry brut était 1700 NTU chute à une valeur de 10 NTU dans le perméat après 2 heures de filtration, ce qui représente une rétention de 99,5 % de particules en suspension, et chute à 19 NTU dans le perméat du slurry prétraité, ce qui représente une rétention de 98,8 de particules en suspension.

5.4.3. Analyse par spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge du perméat de Slurry brut est représenté sur la figure 5.7 :

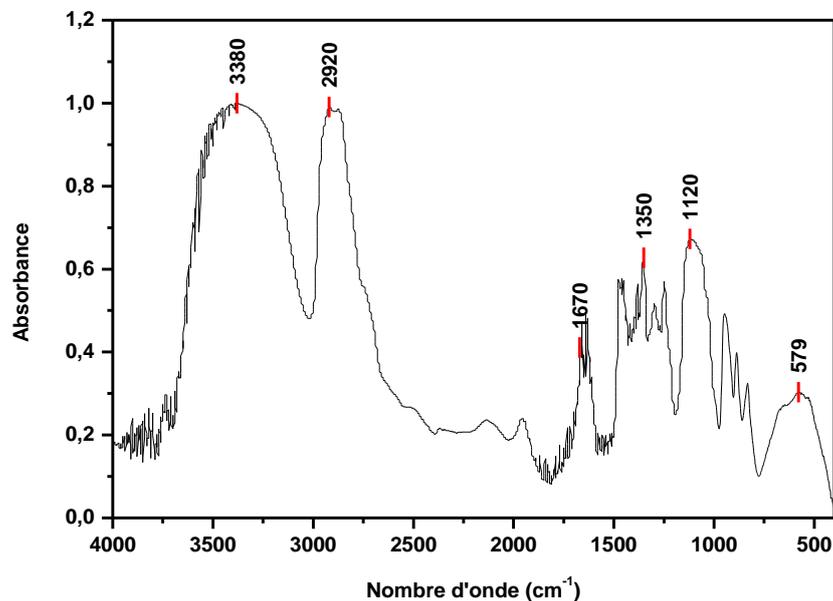


Figure 5.7 : Spectre infrarouge du perméat de slurry brut.

Le spectre de la figure 5.7 présente les même pics que celui du HS20 pur, ceci nous a permis de déduire que le HS20 usé ne subit ni oxydation ni dégradation thermique, donc le HS20 est un fluide biostable et a la propriété de résister à la température "thermiquement stable".

Le spectre infrarouge du perméat de slurry prétraité est représenté sur la figure 5.8 :

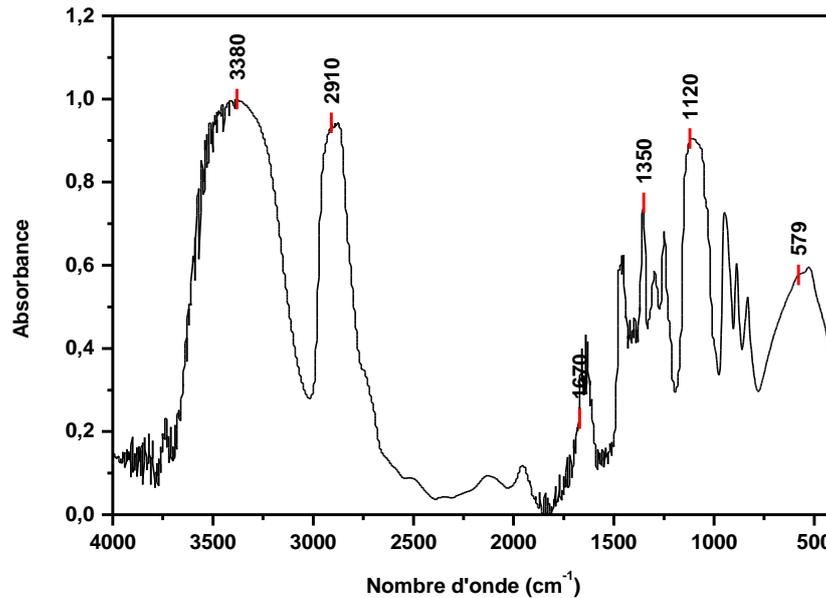


Figure 5.8 : Spectre infrarouge du perméat de slurry prétraité.

Le spectre de la figure 5.8 présente les mêmes pics que celui du HS20 pur sauf le pic à 2910 cm⁻¹ qui apparait à 2920 cm⁻¹ dans le spectre du HS20 pur, ce qui se traduit par l'absorption de la liaison C-H de dichlorométhane qui reste incorporer dans le HS20 après la distillation sous vide.

5.5. Rendement

Le rendement de l'huile réutilisée est calculé selon l'équation 4.2 "chapitre IV". Le rendement du perméat de slurry brut a été obtenu 98%, celui du perméat de slurry prétraité a été obtenu 94%.

5.6. Conclusion

Cette étude a confirmé le potentiel du processus d'ultrafiltration pour la clarification du fluide de coupe ou pour la séparation des composants d'un mélange appelé le slurry. Les résultats expérimentaux sur le traitement de ce type de fluide ont permis de montrer l'efficacité de la membrane de polyethersulfone dans la rétention maximale des matières en suspension. D'autre part, la membrane n'a aucune affinité d'adsorber les particules solides en suspension à la profondeur, ce qui facilite leur récupération à l'aide d'une solution de NaOH "0,3N" après chaque utilisation.

CONCLUSION

Ce travail de recherche avait pour objectif principal la régénération d'un fluide de coupe "HS20", appliqué par arrosage sur la partie active de l'outil de découpage des lingots de silicium au niveau de l'unité de développement des technologies de silicium d'Alger, dans le but d'obtenir des plaques minces qui sont la base des cellules photovoltaïques .

Une étude préliminaire nous a permis de déduire que le HS20 est un fluide à base de polyalkylène glycol PR-type renforcé par un additif de type amide d'acide gras pour améliorer leurs caractéristiques : anti usure, anticorrosion, antirouille et dispersant. Ce type de fluide a : une bonne stabilité thermique, résiste à l'oxydation, bon comportement de la viscosité en fonction de la température "indice de viscosité moyen", antimoussant.

La centrifugation a été considérée comme opération de traitement du fluide de coupe HS20. Le slurry étant très chargé en matières solides en suspension, l'utilisation de cette technique s'est avérée inadaptée. Les résultats obtenus montrent un faible rendement "30%" donc un enlèvement très faible de la matière solide en suspension. Il nous a paru donc nécessaire d'utiliser une étape de traitement chimique afin de diminuer au maximum la concentration de la matière solide en suspension dans le HS20.

L'extraction par solvants de huile usée a été effectuée à la température ambiante avec du solvant dont le point d'ébullition bas "dichlorométhane". Si on permet à la boue de déposer dehors le mélange "solvant, huile" le rapport a été maintenu à 2:5 "v/v" auxquels la sédimentation libre se produite. L'huile obtenue par le procédé d'extraction présente des caractéristiques physico – chimiques proches à celles du HS20 pur et un rendement de 90%. Ce processus dû au solvant récupérable a pu être industriellement faisable. Ceci motive pour évaluer le coût du procédé pour les futurs travaux.

Le processus de l'ultrafiltration s'avère satisfaisant en particulier pour le traitement du slurry. La membrane de polyethersulfone dont le seuil de coupure de 1kDa présente une bonne affinité pour le HS20 pur et nous a donné un débit constant avec le temps "72 L.h⁻¹.m⁻²" pour une pression transmembranaire de 1bar. Ce processus nous a permis d'atteindre un taux d'élimination de 98% pour le slurry brut et 94% pour le slurry prétraité. Le perméat du slurry brut révèle des caractéristiques physicochimiques compatibles avec celles du HS20 pur, ceci nous a permis de choisir le procédé d'ultrafiltration comme meilleur procédé de traitement du slurry.

Ce travail est loin d'être achevé, il serait souhaitable à l'avenir de chercher d'autres techniques très efficaces ou bien améliorer les techniques que nous avons utilisées.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

A	: surface effective de la membrane
B	: perméabilité de la membrane
C	: concentration en solide mesuré en kg de gâteau déposé
CHCl	: concentration de HCl
C%	: concentration de l'échantillon préparée
F	: facteur de l'angle de rotation
H	: viscosité cinématique à 40 °C de l'huile d'indice 100
J	: flux de perméat
Kbille	: constante caractéristique d'étalonnage du viscosimètre, a une valeur donnée pour chaque type de bille
L	: viscosité cinématique à 40 °C de l'huile d'indice
M _{KOH}	: masse molaire de KOH
Rg	: résistance de gâteau
Rm	: résistance hydraulique de la membrane
Tr	: température de référence
U	: viscosité cinématique à 40 °C
V	: volume en millilitre de la solution de KOH
V _{HCl}	: volume de HCl versé pour atteindre le pH cible
VI	: indice de viscosité
Y	: viscosité cinématique à 100 °C
a	: coefficient de dilatation volumique
b	: coefficient de diminution de l'indice de réfraction par degré
m	: masse en gramme de la prise d'essai
m1	: masse de la membrane après la filtration
m2	: masse de la membrane avant la filtration
méch	: poids de l'échantillon titré
m _{FR}	: masse de fluide régénéré
m _{HS20}	: masse du HS20 pur
m _{slurry}	: masse de slurry brut

n_D^{20}	: indice de réfraction à la température de référence
n_D^T	: indice de réfraction à une température donnée
t	: temps de chute de la bille entre les deux tirets
ΔP	: la pression transmembranaire
α	: la résistance spécifique de gâteau
η_{fluide}	: viscosité dynamique du fluide
μ	: viscosité de perméat
ν_T	: viscosité cinématique du fluide à une température donnée
ρ_{bille}	: masse volumique de la bille
ρ_{fluide}	: masse volumique du fluide
ρ_T	: la densité à une température donnée
ρ_{Tr}	: la densité à la température de référence
ASTM	: American Society for Testing and Materials
Gap	: largeur de bande interdite E_g exprimée en eV "1,1 eV pour le silicium"
ISO	: International Organisation for Standardization
MW _C	: unité représentant la puissance électrique maximale délivrée par une installation électrique solaire pour un ensoleillement standard de 1000W/m ² à 25°C
PAG	: polyalkylène glycol
POA	: polyalphaoléfine

REFERENCES

1. Abdo, F., "Croissance de couches minces de silicium par épitaxie en phase liquide à basse température pour applications photovoltaïques", Thèse de Doctorat, L'institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (mars 2007).
2. Report IEA "International Energy Agency". Trends in photovoltaic application. PVPS T1-15, (2006), 6.
3. Kaminski, A., " Etudes des étapes technologiques critiques dans la production des cellules solaires en silicium multicristallin", Thèse, INSA de Lyon, (1997), 164.
4. Ademe, "Electricité solaire photovoltaïque, situation et perspectives. Séminaire sur la recherche et le développement technique", CNRS-ADEME, Sophia - Antipolis, (novembre 2000).
5. Pierre, R., " Analyse et Optimisation du Procède de découpe de Plaques de Silicium", Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, France (2002).
6. Achards, J.F., Hirst, W., "The wear of metals under unlubricated conditions", Proc. Roy. Soc. London, Ser. A, 236, London (1956), 397-410.
7. Wim, S., "Rapport de l'évolution de l'industrie photovoltaïque", Allemand (2007).
8. Luque, A. Hegedus, S., "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering", Wiley Ltd, New York, (2003), (Chapter 5).
9. Khattak, C.P. Joyce, D.B. Schmid, F. Sol., "Energy Mater", Sol. Cells, 74, (2002), 77.
10. Wang, T.Y. Lin, Y.C. Tai, C.Y. Sivakumar, R. Rai, D.K. Lan, C.W., "A novel approach for recycling of kerf loss silicon from cutting slurry waste for solar cell applications", Journal of Crystal Growth, 310, (2008), 3403– 3406.
11. Maycock, P.W., "PV News, various volumes", from (1989 to 2001).
12. Frantzis, L. et al., "Proceedings of the 16th European PVSEC", Glasgow, UK, (2000).
13. Wells, R., "Wire saw slicing of large diameter crystals", Solid State Technology, (Septembre 1987), 63-65.
14. Kao, I. Bhagavat, M. Prasad, V., "Integrated modeling of wiresaw in wafer slicing", NSF Grantees Conference, (1998).

15. Kao, I. Wei, S., "Modeling and experiments on wire saw for large silicon wafer manufacturing", in the 8th Int. Symp. On silicon mat. Sci. and tech., San Diego, (May 1998).
16. Huffstutleur, M.C. Kerns, B.T., "Wire-saw cutting technique for optical crystals", Ceramic Bulletin, 46, (11), (1967), 1098- 1101.
17. Vandelle, B., "Rapport de Stage", Photowatt, (1998).
18. Desa, O. Bahadur, S., "Material removal and subsurface damage studies in dry and lubricated single-point scratch tests on alumina and silicon nitride", Wear, (1999), 1264-1275.
19. Ball, A., "Fluids for Metal Removal Processes", Manufacturing Engineering Handbook, Hwaiyu Geng, ed., McGraw-Hill Handbooks, New York, (2004), 331- 332.
20. Zafour, H.Z, Moulay, S., "Microemulsion breakdown using the pervaporation technique: application to cutting oil models", Desalination170, (2004), 92-95.
21. Fiche. Technique., "Lubrifiant aux polyglycols de première qualité solubles dans l'eau", EXXCOLUB^{MC} SCF PG, (Janvier 2007).
22. Benoît. B., "Fluides de coupe. Huiles solubles", Technique de l'ingénieur, BM 7 065 – 1.
23. Philippe, M., "Bio intelligence Service Consult pour L'Ademe", Etude du marché français des biolubrifiants, (Février 2004).
24. Jean, A., "Lubrifiants – Constitution", Technique de l'ingénieur, BM 5341.
25. Benoît, B., "Fluides de coupe. Rôle en usinage et classification", Technique de l'ingénieur, BM 7 064 – 1.
26. Corvaisier, A. Parquet, J., "Bases et additifs pour lubrifiants", Conférence, École Centrale Lyon, Journées d'Écully, (septembre 1978).
27. Vitel, B., "Généralités sur les lubrifiants", ELF-France, service formation, 12, rue Nicot, 75007 Paris.
28. Fitch, J., "What is Your Oil's Impurity-holding Capacity (IHC)", Practicing Oil Analysis Magazine, (Juliet 2006).
29. Huiles lubrifiantes industrielles, caractéristiques et performances, id, ibid. Compagnie Française des Pétroles, 5, rue Michel-Ange, 75016 Paris
30. Les lubrifiants pétroliers. ELF-France, 12, rue Jean Nicot, 75007 Paris.
31. Jacques, D., Jean, B., Jean, C.H., "Physico-chimie des lubrifiants, analyses et essais", Edition Technip, Paris (1997).

32. Benoît, B., "Fluides de coupe, mise en oeuvre et traitement des Rejets", Technique de l'ingénieur, BM 7 065 – 2.
33. Coullin, M.C., Walther, C., "Viscosity-Temperature chart. Lubrication", 1921.
34. Jean, A., "Lubrifiants-Propriétés et caractéristiques", Technique de l'ingénieur, B5340-2.
35. Castrol., "ABC du graissage", Edition Technip, Paris, (2006).
36. Cheryan, M., "Ultrafiltration and Microfiltration", Handbook, 2^{ème} édition, Technomic Publishing Company, ISBN: 1-56676-598-6, (1998).
37. Lin, S.H., Lin, W.J., "Waste oil/water emulsion treatment by membrane processes", J. Hazard, Mater. 59, (1998), 189–199.
38. Hamza, A., Pham, V.A., Matsura, T., Santerre, J.P., "Development of membranes with low surface energy to reduce fouling in ultrafiltration applications", J. Membr. Sci. 131, (1997), 217–227.
39. Wang, P., Shi, J., "A pilot of the treatment of waste rolling emulsion using zirconia microfiltration membranes", J. Membr. Sci, 173, (2000), 159–166.
40. Belfort, G., Pimbley, J.M., Greiner, A., Chang, K.Y., "Diagnosis of membrane fouling using a rotating annular filters", J. Membrane Science, 77, (1993), 1–22.
41. Aouak, T., Moulay, S., Hadj-Ziane, A., "Microemulsion breakdown by pervaporation technique: the cyclohexane/water/n-butanol/sodium dodecylsulfate system", J. Membr. Sci, 173, (2000), 149–157.
42. Faibish, R.S., Cohen, Y., "Fouling-resistant ceramic supported membranes for ultrafiltration of oil-in-water microemulsions", J. Membrane Science, 185, (2001), 129–143.
43. Castro, R.P., Monbouquette, H.G., Cohen, Y., "Shear induced permeability changes in polymer grafted silica membrane", J. Membrane Science, 179, (2000), 207–220.
44. Faibish, R.S., Cohen, Y., "Fouling and rejection behavior of ceramic and polymer-modified ceramic membranes for ultrafiltration of oil-in-water emulsions and microemulsions", Colloids and Surfaces, 191, (2001), 27–40.
45. Nadji, M.M, Ambroise, B., Ding, L.H., Michel, Y.J., "Ultrafiltration d'émulsions huile-eau et de microémulsions de cyclohexane par un système à disque rotatif", Mécanique and Industries 6, (2005), 203–210.

46. Quemeneur, F., Schlumpf, J.P., "Traitement des huiles solubles par ultrafiltration", *Entropie*, 93, (1980), 22–29.
47. Belkacem, M., "Nouvelle méthodologie dans le traitement des huiles de coupe par ultrafiltration", Thèse de Doctorat, INSA, Toulouse, (1995).
48. Nystrom, M., "Ultrafiltration of O/W emulsions stabilized by limited amounts of tall oil", *Colloids and Surfaces*, 57, (1991), 99–114.
49. Lipp, P., Lee, C.H., Fane, A.G., Fell, C.J.D., "A fundamental study of the ultrafiltration of oil–water emulsions", *J. Membrane Science*, 36, (1988), 161–177.
50. Belkacem, M., Hadjiev, D., Aurelle, Y., "A model for calculating the steady state flux of organic ultrafiltration membranes for the case of cutting oil emulsions", *Chem. Eng. J*, 56, (1995), 27–32.
51. Nabi, N., Aimar, P., Meireles, M., "Ultrafiltration of an olive oil emulsion stabilized by an anionic surfactant", *Journal of Membrane Science*, 166, (2000), 177–188.
52. Filtration des huiles de coupe et des émulsions synthétiques, *News*, (Septembre 2005).
53. Kamal, A., Khan, F., "Effect of Extraction and Adsorption on Re-refining of Used Lubricating Oil", *Oil and Gas, Science and Technology, Rev, IFP*, Vol. 64, n° 2, (2009), 191-197.
54. Fiche technique de fournisseur, www.package-globalservices.com.
55. Hepro France., "Huile de coupe et taraudage - HS20", www.Hellopro.fr
56. Briant, J., Denis, J., Parc, G., "propriétés rhéologiques des lubrifiants", Edition Technip, Paris, (1998).
57. Sunday, A., Lawal, M.S.A., "Performance Evaluation of Cutting Fluids Developed from Fixed Oils", *Journal of Practices and Technologies*, 10, (2007), 137-144.
58. Package Globalservices., "Détermination de l'indice de base d'un fluide de coupe aqueux", www.package-globalservices.com.
59. Jean, A., "Lubrifiants. Additifs à action physique ou physiologique", *Technique de l'ingénieur*, BM 5344-2.
60. Seyhan, E., "Organic Chemistry: Structure and Reactivity. 4^{ème} Edition, Houghton, Mifflin Company, New York, (1999).

61. Clariant. "Exactly your chemistry, Polyalkylene/ Polyethylene Glycols", www.fun.clariant.com
62. Burrell, H., "The Challenge of Solubility Parameter Concept", *J. Paint Technol*, 40, (1968).
63. Christen, P., Veuthey, J.L., "New trends in extraction, identification and quantification of artemisinin and its derivatives", *Current medical chemistry*, 8, (2001), 1827-1839.
64. Nicolas, R., " Généralités, études des grandes fonctions et méthodes spectroscopiques " Edition 2006.
65. Afsset., "Risques sanitaires liés aux composés organiques volatils dans l'air intérieur – Risques sanitaires liés aux émissions de composés organiques volatils par les produits de construction et d'aménagement intérieur", (2006), 160.
66. Jacques, B., " Traitements chimiques et physico-chimiques des déchets ", *Technique de l'ingénieur*, G 2070-2.
67. Cheryan, M., "Ultrafiltration and microfiltration", *Handbook*, Technomic publishing Co, (1998).
68. Emilian, K., "Genie chimique", 20 rue des Grands Augustins, Paris, (2001).
69. Christophe, J., "Co-valorisation d'effluents grassex et de résidus ligno cellulosiques: déshydratation mécanique et compostage", *Thèse de Doctorat*, Ecole Doctorale Science-Techniques, Limoges, (2007).
70. Kennedy, M.D., Aniye, M.P., Abogrean, E., Trawneh, Z.S., Schippers, J.C., *Journal of Membrane Science*, 211, (2003), 271.