

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Polymère

Intitulé du mémoire

*Elaboration de membranes à matrice biopolymère renforcées par
des nanoparticules d'amidon.*

Application au traitement des huiles usagées

Présenté par : Encadré par :

CHEGHNOUN Hadjer

BOUDALI Ouafia

Promoteur : Dr. DJALAB

Co-promotrice : Pr : HADJ ZIANE

Année universitaire 2020/2021

Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience pour terminer ce modeste travail.

Nos sincères remerciements à Mr A.DJALAB et Mme A.HADJ ZIANE, pour tous leurs précieux conseils et les orientations donnés lors de la réalisation de ce travail.

Nous tenons à exprimer nos plus vifs remerciements à Mr M.FETTAKA pour son aide et ses encouragements.

Nous remercions les membres jury pour avoir accepté d'examiner ce mémoire, et nous profitons pour leur exprimer toutes nos considérations.

Nous adressons nos vifs remerciements à Mme OUMERT responsable de laboratoire chimie des huiles MEI, pour nous avoir accueillies dans son laboratoire.

Nous exprimons nos remerciements l'équipe du laboratoire d'analyse de Châteauneuf.

Nos remerciements s'adressent aussi à Mr BENMAMMAR pour son aide.

Dédicaces

En premier lieu, je remercie « Dieu », le tout puissant de m'avoir donné le courage, santé et volonté pendant mon cursus universitaire.

A la source de mes efforts, ma vie et mon bonheur ; qui a œuvré pour ma réussite, par son amour, son soutien, tous les sacrifices, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie ;
Maman que j'adore.

A mon père, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir. Que dieu lui procure bonne santé et longue vie.

A ma chère sœur Samira, son mari Youcef, mes chères nièces Sérine et Rahil, et mon cher neveu Mohamed.

A mes chers frères Abdelkarim, son épouse Fatima et Ahmed.

A ma famille du cœur, mes très chères amies Khawla, Chaima, Meriem et à mes chères cousines Imen et Chahra

A mon très cher binôme Ouafia

Hadjer

Dédicaces

En premier lieu, je remercie « Dieu », le tout puissant de m'avoir donné le courage, santé et volonté pendant mon cursus universitaire.

A la source de mes efforts, ma vie et mon bonheur ; qui a œuvré pour ma réussite, par son amour, son soutien, tous les sacrifices, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie ;
Maman que j'adore.

A mon père, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir. Que dieu lui procure bonne santé et longue vie.

A mes chères sœurs Noussaiba, Chaima et Hadil.

A mes chères frères Rezki et Mohamed Abdelwadoud.

A mes chers neveux Abdelilah, Loai, et mes chères nièces Omaima et Sabrina.

A mon très cher binôme Hadjer

Quafia

ملخص

الهدفالرئيسيمندر استنهاوتطوير أغشيةالترشيحالقائمةعلىخلاتالسليولومقوابةجسيماتالنشاالنانوية. تمتحضيرهامنخلالعمليةتصغير حجمجيبباتالنشا. بواسطة DLS ،قدرالحجم 300 نانومتر. بواسطةالتحليلالطيفيالأشعة تحت الحمراء، تمتوضيحاالمجموعاتالمميزة. أكدتالتحليلاتالريولوجية التحسنيالخواصالميكانيكيةللأغشيةالمنتجةبسلكاللزوجة المرنةوالصلابة المعتمدةأظهرالفحصالمجهرالإلكترونيشكلاًمسامياً، لوحظتأحجاممتراوحن 1 إلى 8 ميكرومتر. لقدأثبتاستخدامالأغشيةفيلتر شحز يونالنفائاتالناجة عنالمعداتالكهربائيةفعاليتهاالرائعة. أظهرالزيتالمصنّفخصائصفيزيائيةكيميائيةوعازلة للكهرباءمماثلةلتلكالموجودةفيالزيتالجديد. غشاء، جزيناتنانوية، نشا، تقوية، ترشيدقيق، زيت مستعمل.

Abstract :

The main objective of our study is the development of cellulose acetate-based filtration membranes reinforced with starch nanoparticles. These were prepared by the process of reducing the size of starch granules. By DLS, the size was estimated at 300 nm.

By IR spectroscopy, the characteristic groups were demonstrated. The rheological analyzes confirmed the improvement in the mechanical properties of the films produced with viscoelastic behavior and approved rigidity Scanning electron microscopy showed a porous morphology, sizes of the order of 1 to 8 μm were observed.

The application of membranes in the filtration of waste oils from electrical equipment has proven their remarkable effectiveness. The filtered oil exhibited physicochemical and dielectric characteristics comparable to those of new oil.

Keywords : membrane, nanoparticles, starch, reinforcement, microfiltration, used oil.

Résumé :

L'objectif principal de notre étude est l'élaboration des membranes de filtration à base d'acétate de cellulose renforcées par des nanoparticules d'amidon. Ces dernières ont été préparées par procédé de réduction de taille des granules d'amidon. Par DLS, la taille a été estimée à 300 nm.

Par spectroscopie IR, les groupements caractéristiques ont été mis en évidence. Les analyses rhéologiques ont confirmé l'amélioration des propriétés mécaniques des films élaborés avec un comportement viscoélastique et une rigidité approuvée

La microscopie électronique à balayage a montré une morphologie poreuse, des tailles de l'ordre de 1 à 8 μm ont été observées.

L'application des membranes dans la filtration des huiles usagées des équipements électriques a prouvé leur efficacité remarquable. L'huile filtrée a présenté des caractéristiques physico-chimiques et diélectriques comparables à celles de l'huile neuve.

Mots clés : membrane, nanoparticules, amidon, renforcement, microfiltration, huile usagée.

Sommaire

Remerciements

Dédicaces

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des équations

Liste des abréviations

Introduction générale.....	1
1. Chapitre 01 : Généralité sur les membranes et les nanoparticules polysaccharides	3
1.1 Généralité sur les membranes	3
1.1.1 Définition d'une membrane.....	3
1.1.2 Classification des membranes	4
1.1.3 Les procédés de séparation par membranes et leurs application.....	8
1.1.4 Mode de fonctionnement.....	8
1.2 Les polysaccharides matière première pour la fabrication des membranes	10
1.2.1 Classification	10
1.2.2 Acétate de cellulose.....	11
1.2.3 L'amidon	12
1.2.4 Les nanoparticules des polysaccharides	14
1.2.5 L'intérêt des nanoparticules	15
2. Chapitre 02 : Les propriétés des huiles transformateurs	17
2.1 Introduction :	18
2.2 Constitution des transformateurs de puissances	18
2.3 Les isolants dans les transformateurs de puissances	19
2.3.1 Isolation solide	19
2.3.2 Isolation liquide.....	20
2.3.3 Complexe huile / papier	21
2.4 Vieillessement de complexe huile/papier.....	22

2.5	Les proprietes des huiles isolantes.....	22
2.5.1	Propriétés électriques	23
2.5.2	Propriétés physiques.....	24
2.5.3	Propriétés chimiques	25
3.	Chapitre 03 :Matériel et Méthodes.....	27
3.1	Produits utilisés.....	27
3.2	Matériel.....	28
3.3	Techniques opératoires	Erreur ! Signet non défini.
3.3.1	Préparation des nanoparticules	Erreur ! Signet non défini.
3.3.2	Caractérisation des nanoparticules	28
3.3.3	Préparation des membranes.....	28
3.3.4	Caractérisation des membranes	30
3.3.5	Application des membranes	31
4.	Chapitre 04 : Résultats et discussions	36
4.1	Caractérisation des nanoparticules d'amidon	38
4.2	Caractérisation des membranes synthétisées :.....	39
4.2.1	Etude du comportement rhéologique	39
4.2.2	Spectroscopie infra rouge (ATR-FTIR)	40
4.2.3	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	44
4.3	Application des membranes dans les procédés de filtration.....	46
	Conclusion générale	48
	Bibliographie.....	50

Annexe

Liste des figures

Figure 1-1: Schéma d'une membrane sélective.....	4
Figure 1-2: Micrographe (MEB) d'une membrane poreuse.....	5
Figure 1-3: Micrographe (MEB) d'une membrane non poreuse.....	5
Figure 1-4: Représentation schématique des différentes structures membranaires.....	6
Figure 1-5: Schéma de principe de la filtration frontale.....	9
Figure 1-6: Schéma de principe de la filtration tangentiel	10
Figure 1-7 : Composition chimique des acétates de cellulose.....	11
Figure 1-8: acétylation de la cellulose [20]	12
Figure 1-9: structure chimique du D-glucopyranose [22]	13
Figure 1-10: structure chimique de l'amylose [16]	14
Figure 1-11: Modèle de la structure en grappe de l'amylopectine.....	14
Figure 1-12: Principe de production et application des NP de PS	16
Figure 1-13: Méthode de production des NP de PS par nanopréciptation	16
Figure 2-1: organes de transformateur de puissance	19
Figure 3-1: solution d'acétate de cellulose	29
Figure 3-2: Elimination de carbonate de calcuim	30
Figure 3-3: mesure de la viscosité.....	32
Figure 3-4: mesure de la densité.....	32
Figure 3-5: appareil de mesure de la couleur	33
Figure 3-6 : Appareil de mesure de teneur en eau.....	33
Figure 3-7 : Dispositif de mesure de l'indice d'acidité	34
Figure 3-8 : Appareil de mesure de la tension de claquage (spintermetre).....	35
Figure 3-9: Appareil de mesure le facteur de dissipation (Tan δ).....	35
Figure 4-1 : Courbe DLS.....	38
Figure 4-2 : Courbes de viscoélasticité des différentes membranes élaborés	39
Figure 4-3 : Spectre infrarouge de la membrane 0 % face 01	40
Figure 4-4 : Spectre infrarouge membrane 0 % face 02.....	40
Figure 4-5 : Spectre infrarouge membrane 25 % face 01.....	41
Figure 4-6: Spectre infrarouge membrane 25 % face 02.....	42
Figure 4-7 : Spectre infrarouge membrane 50 % face 01.....	43
Figure 4-8: Spectre infrarouge membrane 50 % face 02.....	43
Figure 4-9: Micrographies des membranes 0 % et 25 %	45

Liste des tableaux

Tableau 1-1:Principales membranes organiques	7
Tableau 1-2: Principales caractéristiques des différents procédés de séparation membranaire [12]	8
Tableau 1-3: Origine des principaux polysaccharides [17].....	10
Tableau 1-4 : Teneur en amylose et amylopectine pour quelques amidons.....	13
Tableau 3-1 : produit utilisés.....	28
Tableau 3-2:différentes membranes synthétisées.....	30
Tableau 4-1 : Principales bandes IR et leurs types de vibration(membrane 0%)	41
Tableau 4-2: Principales bandes IR et leurs types de vibration(membrane 25%)	42
Tableau 4-3: Principales bandes IR et leurs types de vibration(membrane 50%)	44
Tableau 4-4 : récapitulation des paramètres physique, chimique et électrique des huiles (brutes et régénère).....	46

Liste des équations

Équation 1-1: le taux de conversion.....	9
Équation 3-1: Equation de calcul l'indice d'acidité	34

Liste des abréviations

AC : Acétate de cellulose

MF : Microfiltration

UF : Ultrafiltration

NF : Nanofiltration

MEB : Microscopie Electronique à balayage

nm : nanomètre

Qa : Débit d'alimentation

Qp : Débit perméat

Y : Taux de conversion

Dp : Degré de Polymérisation

Ds : Degré de substitution

NPA : Nanoparticules d'amidon

PS : polysaccharide

NP : Nanoparticule

DLS : Diffusion Dynamique de la Lumière

G' : Module de conservation

G'' : Module de perte

CaCO₃ : Carbonate de calcium

HCl : Acide Chlorhydrique

H₂SO₄ : Acide Sulfurique

FTIR : Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

Ep : Permittivité

KOH : hydroxyde de potassium

Tanδ : Facteur de dissipation

ppm : partie par millions

RHO⁺ : Résistivité

Introduction générale

Introduction générale

L'utilisation de la technologie membranaire a connu un essor considérable ces dernières années dans différents secteurs industriels tels que l'agroalimentaire, le traitement des eaux, l'industrie chimique et pharmaceutique et autres. Elles jouent aussi un rôle important dans les applications liées à l'énergie et l'environnement.

Leur coût relativement élevé a incité les industriels à s'orienter vers des membranes avec des propriétés leur permettant une meilleure résistance et une durée de vie assez longue pour palier à cet obstacle.

C'est dans ce contexte précis que s'inscrit notre problématique qui consiste en l'élaboration de membranes de filtration à base de polymères naturels ; il s'agit de d'acétate de cellulose renforcée par des nanoparticules d'amidon

En effet, l'amidon est un composé nutritionnel abondant, renouvelable, peut coûteux qui se trouve dans les aliments. Il est devenu une matière première intéressante pour la production de matières plastiques renouvelables et biodégradables.

Actuellement, les nanoparticules d'amidon suscitent de plus en plus d'intérêt pour une qualité et une large application. Elles ont été considérées comme les biomatériaux prometteurs pour une nouvelle utilisation dans les aliments, les cosmétiques, les médicaments ainsi que l'élaboration de divers nanocomposites avec de nouvelles fonctionnalités.

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

En effet, les équipements électriques génèrent des quantités importantes d'huiles usagées qui doivent être périodiquement remplacées après vieillissement, ce qui génère des pertes économiques considérables du fait qu'elles sont importées, et aussi et plus dangereux l'effet de leur rejet dans l'environnement qui peut causer des dommages sur les écosystèmes.

Le traitement et la régénération des huiles pour une réutilisation constituent un défi pour les chercheurs et les entreprises utilisatrices. Et dans cet axe qu'un autre objectif est visé à travers notre travail présenté.

Ce présent mémoire, est structuré en quatre chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique. Il comporte la description des membranes et les polysaccharides ; matières premières pour la fabrication des membranes.

Introduction générale

- ✓ Le deuxième chapitre présente des généralités sur les équipements électriques, objet de notre étude ; les transformateurs. Les huiles isolantes et leurs propriétés sont aussi décrites dans ce chapitre.
- ✓ Le troisième chapitre présente le matériel et les méthodes utilisées dans notre partie expérimentale ainsi que les techniques d'analyses pour la caractérisation des produits.
- ✓ Les principaux résultats avec une discussion sont présentés dans le dernier chapitre

Enfin cette étude est achevée par une conclusion générale dans laquelle les résultats clés sont mis en accent et surtout des recommandations et perspectives pour la continuité de l'étude dans cet axe qui présente des intérêts tant sur le plan économique qu'environnemental.

Chapitre 01 :
Généralité sur les membranes et les
nanoparticules polysaccharides

Chapitre 01 : Généralité sur les membranes et les nanoparticules polysaccharides

1.1 Généralité sur les membranes

Bien que connue depuis fort longtemps, la technique de séparation membranaire a suivi un développement industriel récent et très rapide depuis les années 1970. On retrouve ces techniques principalement dans l'industrie laitière, des poissons des ovo-produits des jus concentrés de fruits et de légumes, et traitement de l'eau, de l'acériculture ainsi que dans les secteurs pharmaceutique, chimique, biotechnologique et l'environnement.

Les membranes ne sont pas seulement des interphases, mais aussi des barrières sélectives entre les deux phases qui doivent être physiquement séparées [1] [2].

De nos jours, l'optimisation des méthodes de synthèse et l'utilisation de matières moins coûteuses ont encouragé l'utilisation de membranes à base de nanoparticules polysaccharides naturels.

Des efforts de recherche considérables ont été concentrés sur le développement de nanoparticules polysaccharidiques et sur la promotion de leurs applications dans divers domaines et en biomédecine en particulier. La présente revue met en évidence les propriétés des polysaccharides courants utilisés dans la formation de nanoparticules ainsi que des protocoles pour fabriquer des nanoparticules de polysaccharides.

Dans ce premier chapitre nous présentons une étude bibliographique, dont la majeure partie porte sur les différents aspects des membranes de filtration et Généralités sur les nanoparticules polysaccharides, à savoir leurs classifications, leurs structures, leurs propriétés.

1.1.1 Définition d'une membrane

Une membrane est une barrière sélective à un flux contenant des matières en suspension, colloïdale ou dissoute qui est capable de contrôler les concentrations de composants, de conserver certaines espèces et de permettre l'écoulement d'autres [3]. Le transfert membranaire s'effectue sous l'action d'une force motrice [4]. Les composants du flux d'alimentation qui passent à travers la membrane sont connus sous le nom de "perméat" et le "retentât" c'est le liquide retenu, constitue le flux contenant les composants qui ne peuvent pas traverser la membrane [5].

Chapitre 01 : Généralité sur les membranes et les nanoparticules polysaccharides

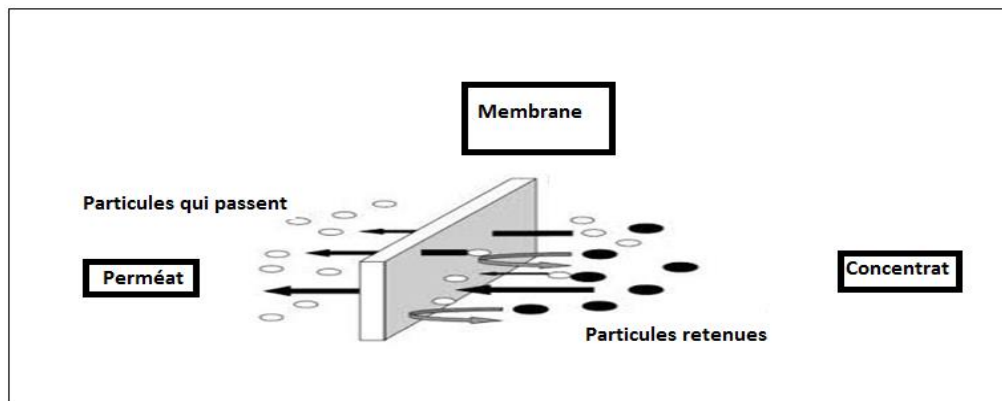


Figure 1-1:Schéma d'une membrane sélective

Les procédés de séparation par membrane sont utilisés pour purifier ou clarifier en éliminant les particules indésirables d'un fluide (couleur, suspension, bactéries...) concentrer, fractionner ou séparer plusieurs constituants [6].

1.1.2 Classification des membranes

Insistons d'abord sur le fait que la comparaison des membranes, en vue d'un type de séparation donné, repose essentiellement sur la mesure de leurs performances (perméabilité au solvant, sélectivité ou rétention, et durée de vie) dans les conditions réelles. On peut cependant estimer qu'une membrane est plus apte qu'une autre à la séparation, grâce à certains critères tels que la sélectivité, la perméabilité et la durée de vie)[7].

a) Classification d'après le mécanisme de séparation

Les mécanismes de séparation dans les membranes sont complexes et encore partiellement compris. Les processus qui jouent un rôle dans la séparation membranaire sont : le tamisage, la friction sur les parois des pores des membranes, la diffusion dans le matériau membranaire ou dans les pores des membranes, les forces de surface répulsives ou attractives, notamment la répulsion électrostatique. La classification la plus répandue des membranes d'après le mécanisme de séparation est la suivante :

- **Membranes poreuses**

(MF, UF, NF), où les effets de tamisage et de friction jouent des rôles importants mais aussi les forces de surface peuvent jouer un rôle important.

Chapitre 01 : Généralité sur les membranes et les nanoparticules polysaccharides

En NF, par exemple, les pores peuvent être subdivisés en plusieurs catégories :

- Plus grands que 50 nm (MF, UF).
- 2 à 50 nm (UF).
- Plus petits que 2 nm (NF)[8].

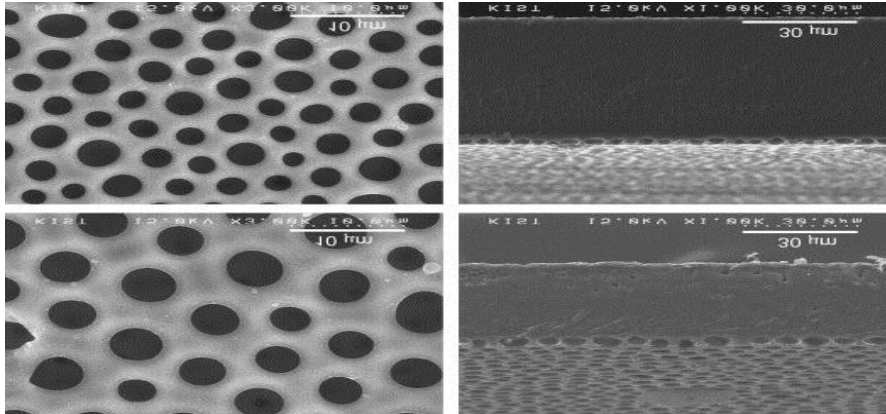


Figure 1-2: Micrographe (MEB) d'une membrane poreuse

- **Membranes non poreuses**

(Destinées à la permutation des gaz, pervaporation, osmose inverse). Ces membranes peuvent être considérées comme des milieux denses où la diffusion des espèces a lieu dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires du matériau de la membrane.

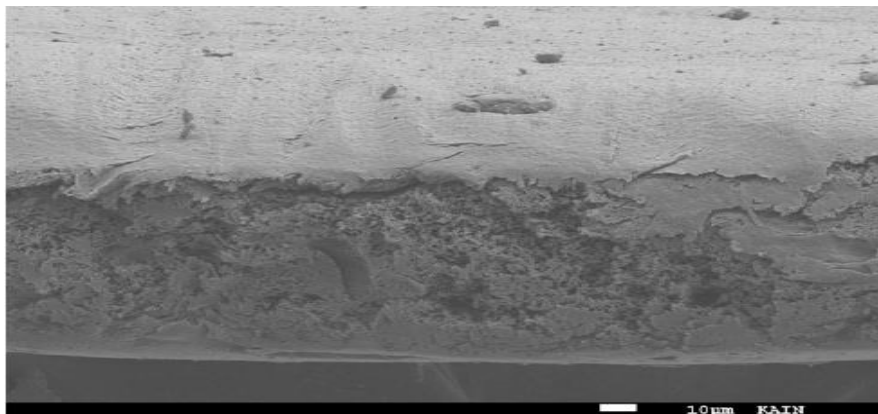


Figure 1-3: Micrographe (MEB) d'une membrane non poreuse

b) Classification d'après la morphologie

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure :

- **Membranes à structure symétrique**

Ces membranes denses ou poreuses ont la même structure sur toute leur épaisseur (structure isotrope).

Chapitre 01 : Généralité sur les membranes et les nanoparticules polysaccharides

- **Membranes à structure asymétrique**

La structure de la membrane varie d'une couche à une autre (membranes anisotropes) ; on peut distinguer deux sous-types de membranes asymétriques :

- ✓ Membranes préparées à partir du même matériau (membrane polymérique préparée par inversion de phase par exemple).
- ✓ Membranes composites : Ce sont des membranes constituées principalement de deux couches ; une peau qui est de très faible épaisseur en contact direct avec le fluide à traiter. (Cette couche donne à la membrane sa sélectivité) et une couche support (cette couche plus épaisse, d'une perméabilité beaucoup plus grande et qui supporte la peau confère à la membrane sa résistance mécanique [7]).

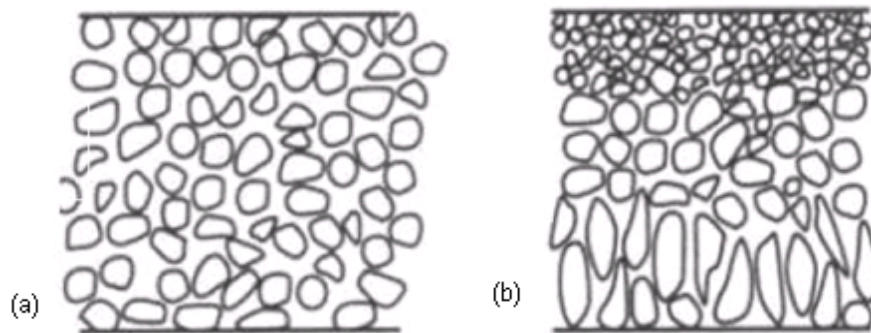


Figure 1-4: Représentation schématique des différentes structures membranaires.

(a) Membrane symétrique ;

(b) Membrane asymétrique [9]

- c) **Classification d'après la géométrie de préparation des membranes**

Les membranes peuvent être classées en fonction de la forme sous laquelle elles sont fabriquées :

- ✓ Membranes planes.
- ✓ Membranes cylindriques :
 - ❖ Creuses (ayant le diamètre plus petit que 3 mm).
 - ❖ Tubulaires (ayant le diamètre interne plus grand que 3 mm).

La forme des membranes conditionne la manière dont elles sont assemblées pour fabriquer des modules [7].

- d) **Classification d'après la nature chimique**

Les membranes sont fabriquées à partir de polymères organiques et de matières inorganiques. Bien qu'il existe des membranes mixtes faites de polymères et de matériaux inorganiques (membranes polymériques avec des zéolites par exemple) [7], la plupart des membranes

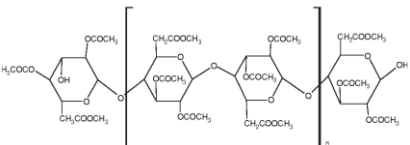
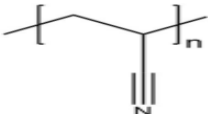
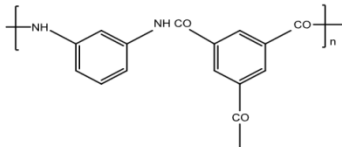
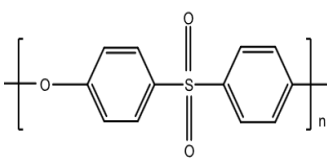
Chapitre 01 : Généralité sur les membranes et les nanoparticules polysaccharides

disponibles commercialement sont faites à partir de polymères ou de matériaux inorganiques.

Les principaux polymères utilisés pour la fabrication de membranes sont :

- ✓ Dérivés de la cellulose : Ces polymères considérés généralement comme plus hydrophiles sont peu coûteux et ont une faible tendance à l'adsorption.
- ✓ Polyamides ayant des propriétés thermiques et chimiques supérieures à celles des dérivées de la cellulose (quoique ces polymères sont très sensibles à certains oxydants comme le chlore).
- ✓ Poly sulfone (PS) et polyethersulfone (PES), qui ont une tendance à l'adsorption plus élevée que les membranes ci-dessus, avec une meilleure stabilité chimique, mécanique et thermique.

Tableau 1-1:Principales membranes organiques

Nom	Abréviations	Structure	Caractère de la membrane
Acétate de cellulose	AC		Hydrophile
Polyacrylonitrile	PAN		Hydrophile
Polyamide	PA		Hydrophobe
Polyethersulfone	PESu		Hydrophobe

Chapitre 01 : Généralité sur les membranes et les nanoparticules polysaccharides

1.1.3 Les procédés de séparation par membranes et leurs applications

De nos jours Les procédés de séparation par membrane doivent être considérés comme des technologies avancées et avantageuses à l'usage. Le développement des méthodes de séparation membranaire pour le traitement des effluents industriels est en pleine expansion depuis dix ans [10].

Les processus membranaires peuvent être classés suivant la nature des membranes utilisées, selon les types de solutés qu'ils sont capables de séparer ou encore, et suivant leur force motrice. Nous avons choisi de présenter les principaux procédés existants[11].

Tableau 1-2: Principales caractéristiques des différents procédés de séparation membranaire [12]

Procédés	Microfiltration	Ultrafiltration	Nanofiltration	Osmose inverse
Caractéristique de la membrane	Poreuse Convection 100à 1000 nm	Poreuse Convection 1 à 100 nm	Poreuse Solubilisation /diffusion + convection 1 à10 nm	Dense Solubilisation /diffusion
Applications	traitements d'émulsions huile/eau	clarification et stabilisation de mouts, jus	concentration et déminéralisation du lactosérum	Concentration de Lactosérum de Sang de blanc D'œuf de sève D'érable
	Epuration bactérienne du lait	traitements des effluents (saumure)	Séparation et concentration d'antibiotique	
	fractionnement de globules gras du lait	Concentration de protéines	Fractionnement d'acides aminés	Dessalement des eaux
	fractionnement de protéines		adoucissement l'eau potable	

1.1.4 Mode de fonctionnement

Il y a deux types de fonctionnements des systèmes membranaires :

Chapitre 01 : Généralité sur les membranes et les nanoparticules polysaccharides

e) La filtration frontale

Le fluide circule perpendiculairement à la membrane sous l'effet d'un gradient de pression. Les solutés rejetés s'accumulent au fur et à mesure de l'avancement de la filtration sur la membrane et le débit du filtrat diminue de façon très importante au cours du temps [13].

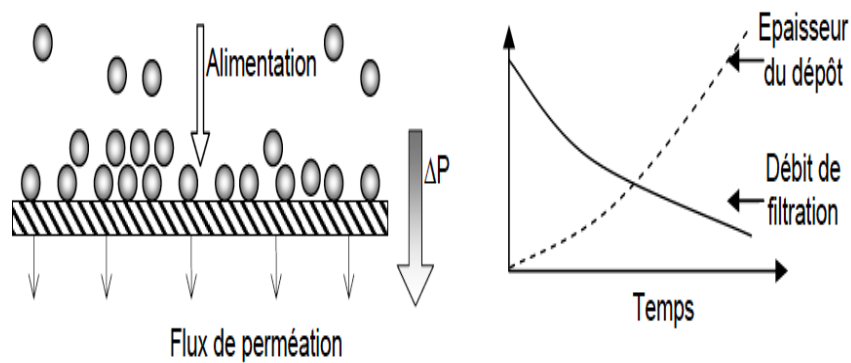


Figure 1-5: Schéma de principe de la filtration frontale

f) La filtration tangentielle

Le fluide circule parallèlement à la surface de la membrane et se partage en deux débits : un traversant la membrane et appelé perméat, et un deuxième ne la traversant pas nommé retentât. On définit alors un taux de conversion (γ) traduisant la fraction de liquide passant à travers la membrane par rapport au débit initial [13].

Équation 1-1: le taux de conversion

$$\gamma = Q_p / Q_a$$

Q_a et Q_p sont respectivement les débits d'alimentation et de perméat exprimés en L h⁻¹ par exemple.

Chapitre 01 : Généralité sur les membranes et les nanoparticules polysaccharides

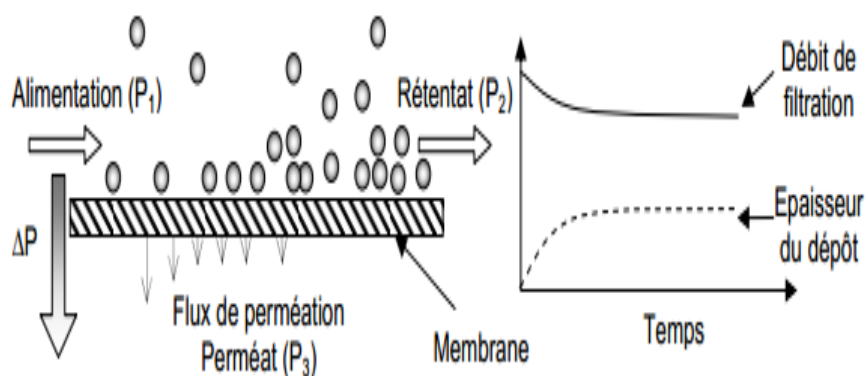


Figure 1-6: Schéma de principe de la filtration tangentielle

1.2 Les polysaccharides matière première pour la fabrication des membranes

Les polysaccharides sont des polymères de résidus monosaccharidiques liés entre eux par des liaisons glycosidiques pour avoir la configuration α ou β , et sans taille moléculaire définie. Ces chaînes peuvent être linéaires ou ramifiées [14].

Les polysaccharides sont présents dans la plupart des organismes vivants, ils se trouvent dans les algues, les animaux et principalement dans les végétaux. Ils sont divisés selon leurs fonctions en deux groupes : les polysaccharides homogènes et les polysaccharides hétérogènes [15].

1.2.1 Classification des polysaccharides

Les polysaccharides peuvent être d'origine végétale, c'est le cas de l'amidon ou de la cellulose, ou encore être d'origine animale, ou microbienne [16].

Tableau 1-3: Origine des principaux polysaccharides [17]

Origine des polysaccharides	polysaccharides
	Agar agarose Alginate

Chapitre 01 : Généralité sur les membranes et les nanoparticules polysaccharides

Végétale	Amidon β -glucane Carraghénane Cellulose Pectine
Animale	Chitine et chitosane Hyaluronane
Bactérienne	Pullulane Xanthane

1.2.2 Acétate de cellulose

Les acétates de cellulose sont des esters organiques de cellulose. Leur structure chimique dérive de celle de la cellulose, les groupements hydroxyyles ayant été substitués (en totalité ou en partie) par des groupements acétates.

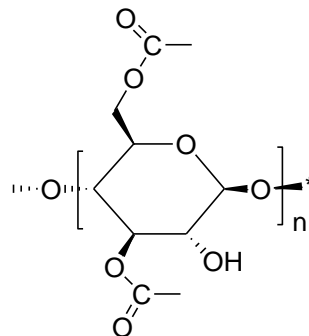


Figure 1-7 : Composition chimique des acétates de cellulose

a) Synthèse industrielle

Dans le procédé d'estérification de la cellulose, on accorde une grande importance au degré de substitution en acétyle (noté DS qui représente aussi la teneur massique en groupements acétyle), le plus commun est DS=2.45 [18] que l'on nomme diacétate de cellulose. L'acétylisation industrielle de la cellulose est majoritairement réalisée suivant le procédé à l'acide acétique. Cette fabrication se décompose en 4 étapes :

- **L'activation de la cellulose**

Un traitement préliminaire d'activation de la cellulose est nécessaire. Généralement, la cellulose est broyée et malaxée avec de l'acide acétique (agent gonflant). Lors du gonflement

Chapitre 01 : Généralité sur les membranes et les nanoparticules polysaccharides

de la cellulose, sa surface active augmente ce qui conduit à une augmentation de la disponibilité des groupements hydroxyles et par la suite à plus d'accessibilité aux solvants [19].

- **Estérification (ou acétylation) de la cellulose**

L'acétylation est réalisée en ajoutant l'anhydride acétique et le catalyseur acide sulfurique (H_2SO_4). Il se forme alors un triacétate de cellulose. Les fibres cellulosiques se dissolvent progressivement à mesure que la réaction avance.

La dissolution complète indique la fin de l'estérification, et elle ne se produit qu'en présence d'un fort excès d'anhydride acétique. La réaction des groupements hydroxyles de la cellulose, et la fission des chaînes cellulosiques et donc la diminution du DP de la cellulose.

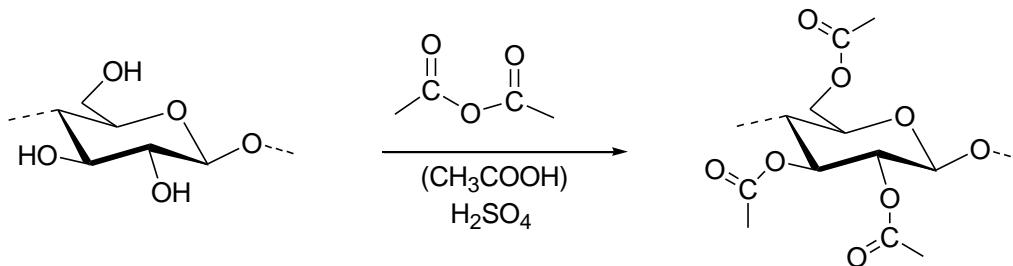


Figure 1-8: acétylation de la cellulose [20]

- **L'hydrolyse de la triacétate de cellulose**

L'hydrolyse pour le but de transformer le triacétate obtenue lors de l'acétylation en un dérivé soluble dans l'acétone. On additionne de l'eau au mélange précédent (solution d'acide acétique) pour permettre l'hydrolyse du triacétate en diacétate. Cette étape est catalysée également par de l'acide sulfurique. Elle permet surtout de moduler le DS de dérivé synthétisé.

- **Précipitation et purification**

Une fois que l'on a obtenu de l'acétate de cellulose avec le degré de substitution désiré, il est précipité, lavé et enfin séché. L'étape de purification est très importante afin d'éliminer toutes traces d'agents chimiques. Une partie de l'acide acétique utilisé peut être recyclée.

1.2.3 L'amidon

L'amidon est un polymère naturel, biodégradable, renouvelable, peu coûteux synthétisé par les végétaux supérieurs à partir de l'énergie solaire. Et après la cellulose, il est le bio-

Chapitre 01 : Généralité sur les membranes et les nanoparticules polysaccharides

polymère le plus abondant [21], qui se trouve dans les aliments de multiples fonctions comme épaississant, gélifiant, liant et matières sucrantes.

L'amidon de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$ est formé d'un seul monomère le D-glucopyranose (dont le nom systématique est : 6-hydroxyméthyl-tétrahydro-pyran-2, 3, 4, 5-tétraol), présent sous forme cyclique.

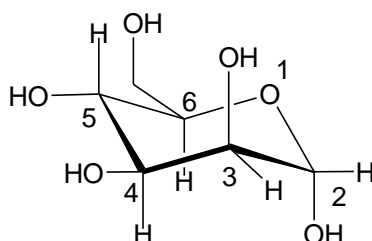


Figure 1-9: Structure chimique du D-glucopyranose [22]

b) Structure de l'amidon

L'amidon est un homopolymère du D-glucose, il est formé de deux polymères de structures différentes : l'amylose qui est un homopolymère linéaire tandis que l'amylopectine est ramifiée. L'amylopectine est le constituant principal de la plupart des amidons [23]. La teneur en chacun des constituants est différente suivant l'origine de l'amidon.

Tableau 1-4 : Teneur en amylose et amylopectine pour quelques amidons

Source botanique	Amylose (%)	Amylopectine (%)
Maïs	28	72
Pomme de terre	21	79
Blé	28	72
Maïs cireux (1)	0	100
Amylosemaïs	50-80	50-20
Riz	17	83
Pois	35	65
Manioc	17	83

- **L'amylose :**

L'amylose est une molécule constituée d'unités D-glucopyranose liées principalement par des liaisons de types α -1,4. L'amylose native contient 500 à 6000 unités D-glucosyl selon l'origine botanique, réparties en plusieurs chaînes dont le degré de polymérisation (DP) moyen

Chapitre 01 : Généralité sur les membranes et les nanoparticules polysaccharides

est de l'ordre de 500 [24]. Selon l'origine botanique et les techniques d'extraction utilisées, l'indice de polydispersité est compris entre 1,3 et 2,1 [25].

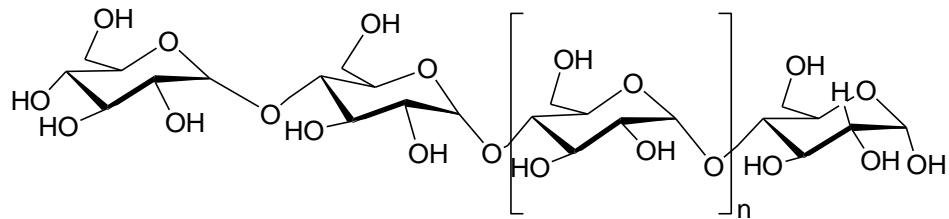


Figure 1-10: Structure chimique de l'amylose [16]

- **Amylopectine**

Contrairement à la longue chaîne linéaire d'amylose, l'amylopectine est un homopolymère extrêmement ramifié. L'amylopectine est une macromolécule de structure ramifiée. Cette macromolécule est formée par la polymérisation d'un seul monomère D-glucose, lié principalement par des liaisons α -(1,4) et quelques liaisons α -(1,6) à l'origine des ramifications[26].

L'amylopectine est le constituant majeur de la phase cristalline du granule d'amidon[27].

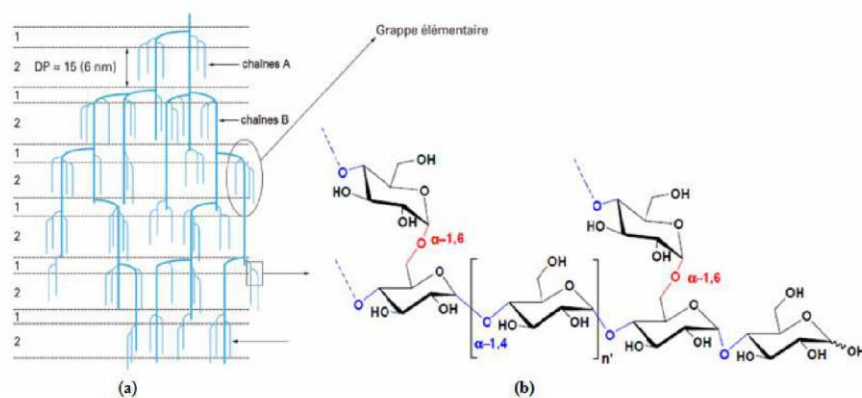


Figure 1-11: Modèle de la structure en grappe de l'amylopectine

(a) : régions amorphes, régions cristallines ;(b) : structure chimique de l'amylopectine

1.2.4 Les nanoparticules des polysaccharides

Les nanoparticules se sont des assemblages supramoléculaires qui présentent deux spécifiés : leur taille de l'ordre du nanomètre et leurs propriétés qui découlent directement de

Chapitre 01 : Généralité sur les membranes et les nanoparticules polysaccharides

cette échelle nanométrique. Elles sont le composant le plus fondamental dans la fabrication d'une nanostructure. La nanotechnologie est la science qui étudie les matériaux à l'échelle du nanomètre (ou 10^{-9} mètres)[28].

1.2.5 L'intérêt des nanoparticules

Les nanoparticules présentent des propriétés liées à leur taille : surface spécifique, et réactivité superficielle, forte activité d'oxydo-réduction. Elles peuvent notamment trouver des applications dans divers domaines liés à l'environnement (réduction des émissions de polluants, catalyse, filtres) ou à l'énergie (amélioration de performances, stockage d'hydrogène à partir de nanotubes de carbone ...).

Ces nanoproducts ou composés sont également développés pour le textile (amélioration de la qualité et des fonctionnalités des textiles en développant des propriétés mécaniques intéressantes ou en intégrant des objets communiquant), la chimie et les matériaux (développement de nanocomposites à matrice polymère), les cosmétiques (filtration U.V, tenue des rouges à lèvres et des vernis à ongles, tenue à l'eau), la santé (diagnostic, lutte contre les cellules cancéreuses, ciblage des organes dans la délivrance de médicaments), l'automobile (réduction du poids des véhicules), verre (protection des surfaces contre la pluie, les rayonnements), la construction (renforcement de matériaux de construction...) [29].

Des efforts de recherche considérables ont été concentrés sur le développement de nanoparticules polysaccharidiques et sur la promotion de leurs applications dans divers domaines. Les applications des nanoparticules de polysaccharide en tant que système de nano-distribution et agent de renforcement de matériau dans les domaines de la nanomédecine, des cosmétiques et du système alimentaire ont été déjà mises en évidence. Des efforts considérables à travers le monde sont actuellement développés pour l'application des nanoparticules de polysaccharide pour une utilisation dans diverses applications non encore abordées.

Chapitre 01 : Généralité sur les membranes et les nanoparticules polysaccharides

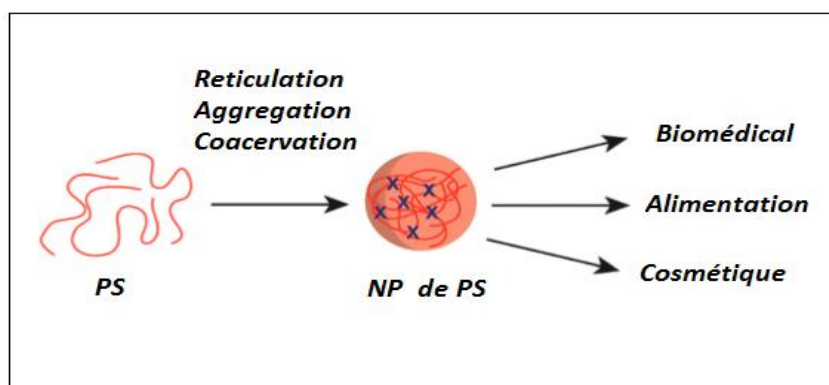


Figure 1-12: Principe de production et application des NP de PS

Les NP à base d'amidon (NPA) peuvent être préparées par diverses stratégies telles que la précipitation, l'évaporation de solvant et la réticulation en émulsion. De plus, différentes méthodes de préparation entraîneront une invariance des propriétés des SNP (par exemple, la forme et la cristallinité). Par rapport à d'autres polysaccharides, l'amidon est unique car il a la propriété de se convertir en matériau thermoplastique en présence de plastifiants. En outre, l'amidon présente les avantages de la stabilité, de la biocompatibilité et de la biodégradabilité, ce qui le rend utile dans les applications d'administration de médicaments, d'ingénierie tissulaire et d'emballage alimentaire [30].

Notons que la nanoprécipitation est l'une des premières techniques développées pour l'encapsulation de molécules médicamenteuses, et elle est également connue sous le nom de déplacement de solvant ou de dépôt interfacial. La nanoprécipitation a été largement utilisée dans la formation de nombreux types de NP tels que les NP polymères, les NP médicamenteuses, les NP protéiques chargées de médicament et les NP inorganiques.

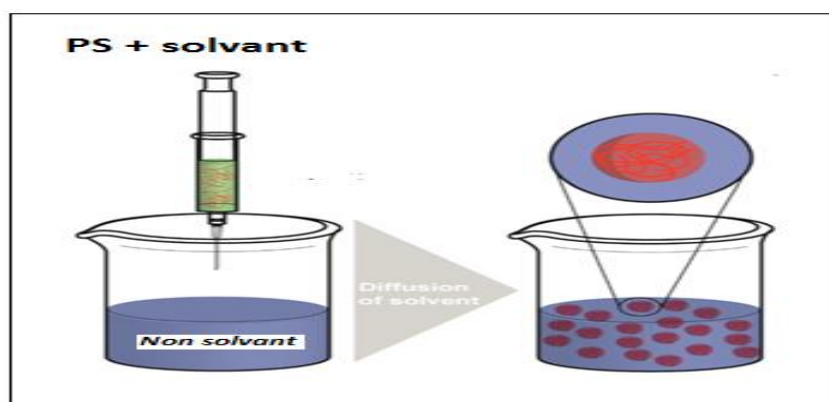


Figure 1-13: Méthode de production des NP de PS par nanoprécipitation

Chapitre 01 : Généralité sur les membranes et les nanoparticules polysaccharides

La nanoprécipitation présente l'avantage d'être simple, reproductible, rapide et économique. Dans le processus de nanoprécipitation, deux phases miscibles sont requises, qui sont une phase aqueuse et une phase organique/huile.

Une procédure typique (Figure 1-14) de nanoprécipitation consiste à dissoudre des solutés hydrophobes dans un solvant miscible à l'eau dans lequel ils ont une solubilité élevée. Ensuite, cette solution est ajoutée à un excès significatif d'un anti-solvant tel que de l'eau ou des solutions tampons. Comme la solubilité des solutés hydrophobes diminue dans la solution aqueuse, les particules de composés hydrophobes précipiteront. Enfin, des particules de molécules hydrophobes sont obtenues après élimination de l'excès de solvant par évaporation, dialyse ou lyophilisation.

Les travaux de Barresi et de ses collaborateurs ont montré que le mélange des phases a un effet significatif sur le contrôle de la taille des particules. En bref, une plus grande population de plus petites NP peut être obtenue à partir de bonnes conditions de mélange, tandis qu'un mauvais mélange produisait des NP plus importants[30].

Chapitre 02 : les propriétés des huiles de transformateur

2.1 Introduction

Les équipements transformateurs sont l'un des éléments vitaux et coûteux de l'industrie de l'énergie électrique. Joueront toujours un rôle essentiel dans le transport et la distribution d'électricité en ajustant le niveau de tension requis sur le réseau électrique. Leurs fonctions essentielles dans la transmission et la distribution de l'énergie, leur permettent d'avoir une attention des ingénieurs et des chercheurs, en raison de la consommation d'énergie croissante et importante ces dernières années ainsi pour objectif de satisfaire aux exigences des utilisateurs[31].

Ce chapitre présente de manière générale l'isolation liquide et solide utilisées dans les transformateurs de puissance. Les différents mécanismes de vieillissement et dégradation associées à chacune des isolations sont présentes afin d'identifier les causes de défaillances dans les transformateurs[32].

2.2 Constitution des transformateurs de puissances

Dans la pratique la majorité des transformateurs de puissances sont de construction triphasée. Pour les raisons d'encombrement (poids et dimensions) et de transport on les trouve en unités monophasées.

Les principaux organes du transformateur sont :

- ✓ Les bornes de traversées basses et hautes tension qui peuvent être isolées respectivement par de la porcelaine et du papier imprégné d'huile ou de résine époxy. Elles permettant le transit de la puissance. Certaines sont immergées notamment pour les très hautes tensions d'autres sont sèches.
- ✓ La cuve constituée de tôles d'acier. Les parois de la cuve sont selon les modèles radiantes à ailettes ou rigides équipées de radiateur amovibles connectés par une vanne d'arrêt. La structure et la soudure d'assemblages peuvent être renforcées dans le cas où une bonne tenue au vide est nécessaire.
- ✓ Le noyau magnétique constitué de tôles d'acier au silicium à grains orientés. L'empilage et l'assemblage des tôles doivent être réalisés de manière à ce que le transformateur ait les meilleures performances possibles du point de vue électrodynamiques, électrique et acoustique.

Chapitre 02 : les propriétés des huiles de transformateur

- ✓ Les enroulements sont montés sur le noyau. Les formes de bobinage, la section et les nombre de spires sont conditionnées par contraintes à maitres en termes électrique, thermique et mécanique. Chaque bobine est munie de canaux de refroidissement permettant d'assurés la circulation de l'huile et les échanges thermique
- ✓ Le conservateur d'huile situe sur le dessus du transformateur.
Il joue un rôle de vase d'expansion des variations de températures de l'huile impliquent des variations du volume.
- ✓ Les changeurs de prise en charge ou hors charge.
- ✓ Les fluides diélectriques (huiles minérales, synthétique ou végétales)

Les isolant solides (papier à base de cellulose, rubans vernis, résines, époxy, carton, bois ...)[32]

La figure suivante illustre le détail d'un transformateur.

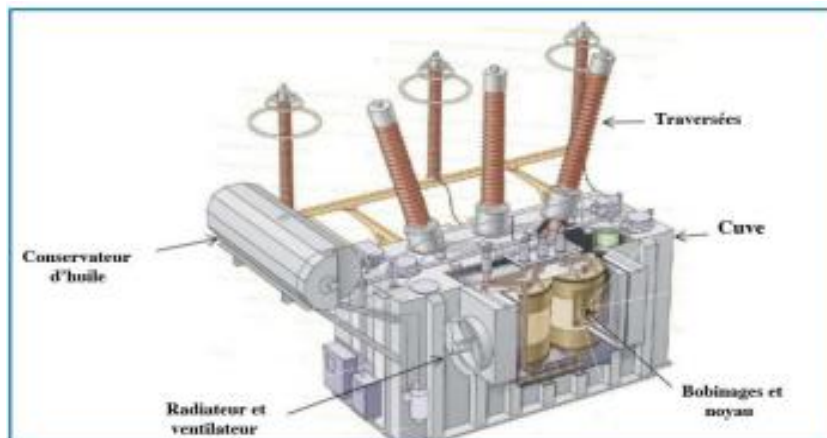


Figure 2-1: Organes de transformateur de puissance

2.3 Les isolants dans les transformateurs de puissances

2.3.1 Isolation solide

Les papiers et le carton sont des matériaux isolants possédant des caractéristiques diélectriques excellentes. L'imprégnation par un isolant liquide, essentiellement l'huile minérale leur confère une rigidité diélectrique remarquable. Le papier Kraft est l'un des papiers les plus utilisés dans l'industrie électrique.

Ces isolants sont constitués de fibres de celluloses (chaine de glucose extraite de la pulpe de bois ou fibre de coton) [32].

2.3.2 Isolation liquide

a) Huiles minérale isolante

Les huiles minérales sont utilisées comme isolants dans les équipements électriques depuis plus d'un siècle. Mis à part les transformateurs de distribution, qui sont soumis à des contraintes de fonctionnement particulier, les transformateurs immergés sont généralement remplis d'huiles minérales. Les caractéristiques principales requises pour l'huile minérale sont :[33]

- Une faible viscosité et un bon point d'écoulement pour assurer sa circulation
- Une bonne stabilité chimique vis-à-vis des phénomènes d'oxydation et de décomposition
- Une rigidité diélectrique élevée

L'huile minérale est obtenue à partir du pétrole brut. Selon l'origine du pétrole et du processus de raffinage.

L'huile utilisée pour l'isolation électrique seulement dans les régions où les contraintes électriques sont relativement faibles dans un transformateur haute tension, l'huile minérale doit imprégner les papiers et les cartons qui ont été séchés et dégazés.

Les huiles minérales ont trois fonctions principales :

- Assurer l'évacuation de la chaleur, produite par les pertes au niveau des conducteurs, des circuits magnétiques et des isolants, vers les dispositifs de refroidissement.
- Isoler c'est à dire ralentir l'oxydation de l'isolation solide
- Isoler électriquement

A ces fonctions principales fondamentales, il faut ajouter la fonction résistances incendie et lubrifiant pour certains appareils comportant des pièces mobiles [33].

b) Huiles inhibées

Pour améliorer la stabilité chimique des huiles isolantes les fabrications rajoutent des additifs à très faibles doses. Ceux-ci sont principalement des antioxydants ayant pour effet de réagir directement avec les agents oxydants. Leur rôle est de casser la réaction d'oxydation évitant ainsi la formation d'acides et composés polaires dont certains sont susceptibles de dégrader de manière irréversible l'huile minérale. Ces additifs ne font que prolonger la durée d'utilisation de l'huile avant son altération. Une fois leur action terminée c'est à dire lorsque

Chapitre 02 : les propriétés des huiles de transformateur

les additifs antioxydants sont consommés, des boues et des acides se forment dans l'huile à peu près la même vitesse que s'il n'y avait pas eu d'additif dans l'huile [33].

c) Huile synthétique

Les huiles synthétiques sont utilisées lorsque les caractéristiques requises ne sont pas remplies par les huiles minérales. C'est le cas en particulier lorsqu'il est question d'améliorer la résistance au feu ou lorsque l'on cherche une meilleure stabilité thermique et de grandes performances diélectriques. Il existe quatre principaux types de liquides synthétiques [33] :

- Les hydrocarbures aromatiques
- Les hydrocarbures aliphatiques tels que les polyoléfines
- Les esters synthétiques ou esters organiques
- Les silicones

d) Les huiles végétales ou esters naturels

Leur composition chimique est celle d'un triester provenant principalement de triglycérides. La formule d'un ester est $R-COO-R'$.

Les huiles végétales sont en générales très peu toxique et possèdent une excellente biodégradabilité [33].

2.3.3 Complexe huile / papier

L'huile assure avec le papier un complexe isolant très efficace. Ce complexe constitue une clé maîtresse dans l'isolation électrique dans un transformateur de puissance. C'est également sa composante la plus fragile. Les caractéristiques électriques des complexes sont obtenues grâce à l'huile, le papier diminuant sensiblement les caractéristiques de celle-ci. La tenue mécanique du complexe est assurée par le papier. Les phénomènes vibratoires dus aux parties actives du transformateur sont en partie atténués par la présence des cales. On limite ainsi les contraintes subies par le complexe. Dans le but de renforcer la tenue mécanique du papier, celui-ci est disposé en bandes alternées de 75 μm d'épaisseur autour de la barre de cuivre. Le nombre de bandes de papier est généralement compris entre 3 et 12 [34].

Différentes caractéristiques peuvent être mesurées pour tester le papier [34]

Chapitre 02 : les propriétés des huiles de transformateur

- Longueur à la rupture ou résistance à la traction
- Allongement à la rupture
- Indice de déchirement
- Résistance au pliage
- Limite élastique à la traction
- Indice d'éclatement
- Mesure du degré de polymérisation moyen viscosimétrique

Cette dernière caractéristique est de nos jours la plus utilisée pour évaluer l'état du papier. Sur le plan chimique, le complexe papier/huile subit l'action de l'eau et de l'oxygène, l'action de ces réactifs étant exaltée par la température. Les effets les plus importants sont observés sur le papier [35].

2.4 Vieillessement de complexe huile/papier

Pour chaque composante du complexe, les phénomènes de vieillissement thermique restent essentiellement les mêmes. Cependant, il a été constaté que les produits d'oxydation de l'huile contribuent au vieillissement du papier soit par leur action propre, soit par augmentation de l'hygroscopicité de l'huile. L'eau accélère fortement le vieillissement, car elle se fixe principalement dans le papier. L'effet de l'air n'est pas toujours mis en évidence, car l'oxygène réagit surtout avec l'huile. Les contraintes susceptibles d'affecter le bon fonctionnement des équipements électriques sont au nombre de quatre [36] :

- **Contraintes électriques** (décharges partielles, courts circuits, surtensions de Manœuvres ou atmosphériques, etc.)
- **Contraintes mécaniques** (courts circuits, régimes transitoires, surcharges, vibrations, etc.)
- **Contraintes thermiques** (effet joules, courant de Foucault, pertes magnétiques et diélectriques, etc.)
- **Contraintes chimiques** (humidité relative, eau, oxygène, etc.).

2.5 Les propriétés des huiles isolantes

On distingue trois propriétés telles que :

- Les propriétés électriques

- Les propriétés physiques
- Les propriétés chimiques

2.5.1 Propriétés électriques

Les propriétés électriques des liquides en générale, dépendent de leur formulation (composition, constitution...etc.), et de leurs conditions d'utilisation au conditionnement (filtration, déshydratations...etc.). On cite : le facteur de dissipation diélectrique, conductivité et résistivité.

a) Conductivité et la résistivité

Un liquide peut être isolant électrique, doit conduire le moins possible l'électricité lorsqu'une tension lui est appliquée. Sa conductivité doit être la plus faible possible. Cette dernière est due à la présence de charges libres positives et négatives (des ions) en quantités égales. Sous l'effet d'un champ électrique, ces ions se déplacent provoquant ainsi un courant de conduction.

La résistivité est une propriété fortement dépendante du conditionnement. Ainsi, la résistivité d'une huile est influencée par la présence de substances étrangères considérées comme impuretés (poussières, particules, gaz et humidité), qui même en quantité aussi faible que quelques ppm (mg/l) ont une influence sur les valeurs mesurées.

Plus la température est élevée, plus la viscosité du liquide est faible et plus la mobilité des ions est grande, et par conséquent plus la conductivité est élevée. Par ailleurs, la dissociation des impuretés dissociables en ions est d'autant plus forte que la température est élevée. La résistivité d'un liquide diminue donc lorsque la température augmente. Pour cette raison, la plupart des spécifications des produits indiquent une valeur de résistivité à 90 °C (température moyenne de fonctionnement d'un transformateur) [37,38].

b) Facteur de dissipation diélectrique

Tout diélectrique soumis à une tension continue ou alternative est toujours les sièges de perte électrique qui se traduisent par un échauffement plus au moins important du liquide. La cause principale de ces pertes est la présence de courant de fuite qui traverse le liquide sous un champ électrique.

Chapitre 02 : les propriétés des huiles de transformateur

Le facteur de dissipation électrique « $\tan \delta$ » est la tangente de l'angle complémentaire de déphasage entre la tension appliquée et ce courant de fuite (l'angle des pertes). Il permet de déterminer précisément l'état physico-chimique dont son rôle premier est connaître le degré de contamination des huiles isolantes par la présence d'impuretés et de produits polaires, ce paramètre figure toujours dans les spécifications d'huiles isolantes. L'angle de perte dépend de la quantité d'ions dans l'huile. C'est un paramètre très significatif pour la conductibilité du diélectrique car plus le facteur de dissipation est grand moins l'huile est isolante [39]. Lorsqu'une huile commence à se dégrader, on peut noter une augmentation de « $\tan \delta$ » au début du processus.

c) Permittivité ou la constante diélectrique

La permittivité d'une huile isolante pure est surtout due aux phénomènes de polarisation électrique et atomique. C'est une caractéristique électrique liée à la formation du liquide. La permittivité absolue s'exprime en Farads par mètre. Elle définit la possibilité, sous l'action du champ électrique, de libérer décharge. La permittivité est une caractéristique intrinsèque d'un produit. Elle dépend essentiellement de la structure chimique et caractérise la polarité de la molécule [41].

2.5.2 Propriétés physiques

Les propriétés physiques des huiles isolantes ont une importance dans le traitement et la surveillance des transformateurs de grande puissance, comme les autres propriétés.

a) Densité

Dans les climats froids, il est important de spécifier la densité de l'huile pour éviter la création de glace flottant dans l'huile à basse température. Ce phénomène peut se produire en présence de l'eau libre dans les transformateurs hors tension et peut provoquer des pannes lors de la mise de la mise en service.

b) Aspect

C'est un critère de qualité qui permet de détecter la présence de corps étrangers en suspension dans l'huile : poussières, humidité, fibres, ...etc. Ce n'est pas une propriété intrinsèque de l'huile mais un contrôle visuel effectué sur l'huile pour évacuer son degré de pollution physique [40]. Un bon état visuel de l'huile, signifie in aspect limpide.

c) Viscosité

La viscosité d'une huile est un paramètre important pour le refroidissement. Il n'est jamais avantageux d'utiliser des huiles à viscosité élevée, parce que plus la viscosité est élevée, moins les capacités de refroidissement sont performantes. C'est les températures de fondement les plus élevées et les pertes importantes qui provoquent une détérioration plus rapide de l'huile et du papier. C'est pour quoi une huile naphthénique préférable.

La viscosité et sa variation avec la température sont des paramètres de première importance pour le transfert thermique. En effet, plus le liquide est visqueux, plus il est difficile de le faire circuler dans l'appareil, pour refroidir les parties actives chaudes [41].

2.5.3 Propriétés chimiques

L'étude des caractéristiques chimiques d'un liquide diélectrique, est très importante car d'une part, elle permet de connaître les composantes réelles qui constituent ce dernier et d'autre part, elle nous renseigne sur l'état d'évolution de ce liquide et son aptitude à remplir ses fonctions principales, à savoir l'isolation diélectrique et l'évacuation de la chaleur.

a) Indice de couleur

La couleur est propriété intrinsèque d'huile neuve. Elle a une relation avec les hydrocarbures qui constituent l'huile. Elle permet d'apprécier la qualité des huiles neuves et constitue un moyen efficace pour surveiller l'acidité des huiles en service. Elle renseigne également sur le vieillissement d'huile puisque celle-ci devient plus foncée avec l'âge [42].

b) Indice d'acidité

L'acidité représente les dérivés acides formés au cours du vieillissement de l'huile. Sa détermination procure le moyen le plus direct pour apprécier et suivre l'altération de l'huile, ainsi que de décider du moment où elle doit être mise hors service. Cette dernière est exprimée par la masse de l'indice d'acidité qui est le nombre de mg de KOH normal nécessaires pour neutraliser un gramme d'huile.

L'acidité d'une huile neuve est très faible en service. Elle est de l'ordre de 0.02 à 0.03 mg KOH /g d'huile en service selon la norme CEA 296[43]. Aux premiers stades d'oxydation, elle augmente pour atteindre, après un certain temps de service, une valeur ou elle reste constante. Cette stabilité s'explique par les dépôts qui précipitent [44, 45].

Chapitre 02 : les propriétés des huiles de transformateur

c) Teneur en eau

La présence d'eau dans huile est indésirable et considérée comme un polluant potentiel qu'il faut éliminer et éviter. Ce paramètre permet de déterminer s'il y a condensation ou infiltration d'eau à l'intérieur du transformateur, il est très important car la présence d'eau conduit à une perte de la capacité diélectrique de l'huile.

Les inconvénients de la présence de l'eau dans l'huile de transformateur sont multiples :

- Elle joue le rôle de catalyseur dans le processus d'oxydation de l'huile en service.
- Elle influe défavorablement sur certaines caractéristiques comme la rigidité. Les pertes diélectriques et la résistivité.

La teneur en eau d'une huile isolante donne une idée de la teneur en eau des isolants cellulosique. Une teneur en eau trop élevée de l'huile indique que le papier contient également de l'eau ce qui provoque son vieillissement, donc déclencher la de composition des fibres, ce qui conduira à des dégâts irréversibles pouvant provoquer une panne électrique dans le transformateur [41,46].

Chapitre 3 : Matériel et Méthodes

Dans ce chapitre, nous présentons les différents produits et matériaux utilisés dans la partie expérimentale et nous donnons un rappel bibliographique sur les principes fondamentaux des différentes méthodes de caractérisation utilisées dans ce travail.

L'objectif principal dans ce projet de fin d'études étant l'élaboration de membranes à base d'acétate de celluloses renforcées par des nanoparticules d'amidon, il se divise en trois grandes parties à savoir,

- ✓ La préparation des nanoparticules d'amidon pour le renforcement des membranes,
- ✓ La préparation des membranes à base d'acétate de cellulose et autres renforcés par des nanoparticules d'amidon,
- ✓ Et enfin, l'application des membranes fabriqués pour la filtration des huiles minérales diélectrique.

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

3.1 Produits utilisés

Les produits utilisés dans la présente étude sont : L'amidon soluble, Ethanol, pour la préparation des nanoparticules d'amidon et Acétate de cellulose, Acétone, Carbonate de calcium, glycérol, HCl. Leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau...

Tableau 3-1 : produit utilisés

Produit	Formule chimique	Origine	Caractéristique
Amidon soluble	$C_6H_{10}O_5$	Panreac	P.m.= $(162.14)_n$
Ethanol	C_2H_6O	Honeywell	M=46 g/mol d=0.790 g/cm ³
Acétate de cellulose	$C_2H_4O_2$	PROLABO	M= 60.052 g/mol
Acétone	C_3H_6O	BIOCHEM	M=58.08 g/mol
Carbonate de calcium	$CaCO_3$	SIGMA-ALDRICH	M=100.09 g/mol
Glycérol	$C_3H_8O_3$	Panreac	M=92.10 g/mol
Acide chlorhydrique	HCl	Panreac	M=36.46 g/mol

3.2 Matériel

- ✓ Plaques en verre
- ✓ Béquiers
- ✓ Fiole schott de 250 ml
- ✓ Scotch adhésif
- ✓ Agitateur magnétique
- ✓ Barreau magnétique
- ✓ Pissette
- ✓ Burette
- ✓ Bassines
- ✓ Spatule
- ✓ Flacon filtre
- ✓ Anneau en caoutchouc
- ✓ Ultra-turrax
- ✓ Pompe

3.2.1 Caractérisation des nanoparticules

- Analyse dynamique de la lumière

L'analyse a été réalisée par HORIBA Scientific, cette méthode a été effectuée par mettons 4 ml de solution de NP préparée dans la cellule de l'appareil.

Cette technique permet de déterminer la taille des particules en suspension dans un liquide ou chaîne de polymères en solution de 1 à 500 nm de diamètre.

3.2.2 Préparation des membranes

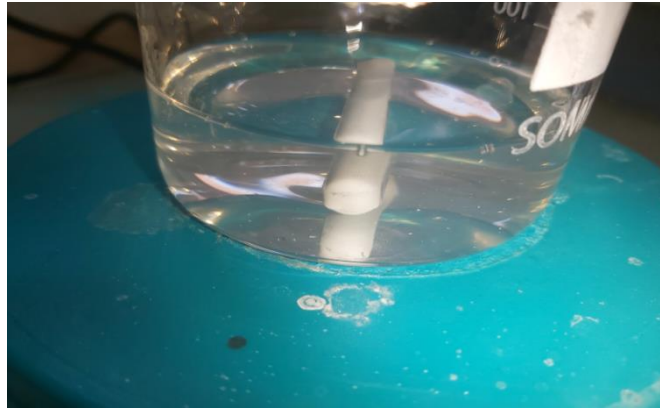


Figure 3-1: Solution d'acétate de cellulose

d) Préparation de la feuille de membrane

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

- ✓ Quatre couches de ruban adhésif sont appliquées sur les deux côtés d'une plaque de verre ou de miroir en veillant à ce qu'aucune bulle d'air ne soit emprisonnée dans les couches de ruban.
- ✓ Rincer la surface du miroir ou de la plaque de verre avec une serviette.
- ✓ Transférer l'acétate de cellulose..
- ✓ Par la suite, réduire cette quantité de dispersion sur le miroir comme une bande de 1 pouce de large..
- ✓ Sécher la membrane finale.

On transfère prudemment la membrane dans la deuxième bassine en plastique contenant uniquement de l'eau. On laisse la membrane dans le bain-marie pendant une durée .

On retire la membrane du bain-marie et on la place sur une serviette en papier. On Utilise une deuxième serviette en papier pour sécher la membrane. (Voir figure ci-après)

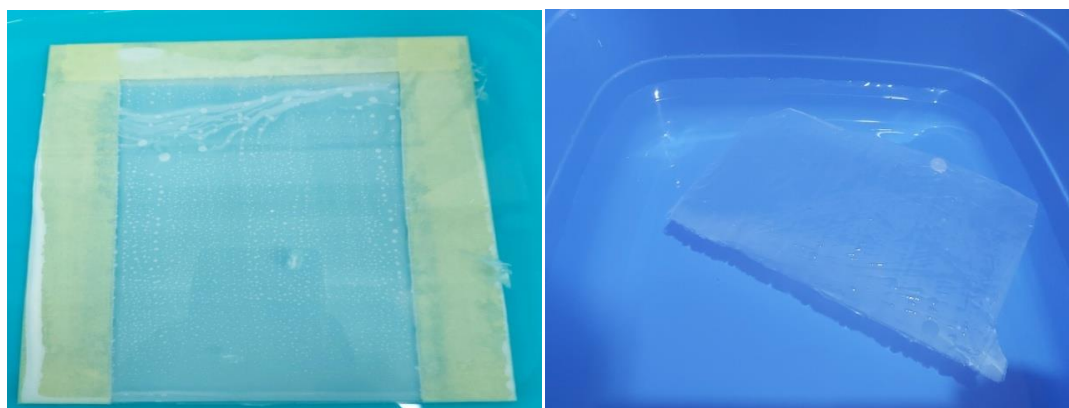


Figure 3-2: Elimination de carbonate de calcium

a/ Le bain de solution (HCl+eau distillé)

b/ le bain d'eau

Les différentes membranes préparées :

Tableau 3-2: Différentes membranes synthétisées

Type de la membrane	Quantité utilisée
Membrane sans NP	m AC
25 % NP	NP + AC
50 % NP	NP + AC

3.2.3 Caractérisation des membranes

a) Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (ATR-FTIR)

La spectroscopie infrarouge (IR) permet de caractériser la nature des liaisons chimiques des composés organiques.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à Transformée de Fourier de marque (Spectrum One, FT-IR Spectrometer) Perkin Elmer precisely.

Tous les spectres ont été acquis pour des nombres d'ondes compris entre 4000 cm^{-1} et 650 cm^{-1} .

b) Microscopie électronique à balayage (MEB)

Chapitre 03 : Matériel et Méthodes

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

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

L'analyse a été réalisé par QUANTA 650.

c) Etude du comportement rhéologique

Afin de mettre en évidence les caractéristiques mécaniques des membranes élaborées, les propriétés viscoélastiques des collodions servant à la préparation des membranes ont été caractérisées en mode dynamique par un test non destructif d'oscillations de faible amplitude. Un balayage croissant en déformation, de 0.001 à 1000 a été effectué à la fréquence de 1 Hz (mode logarithmique).

Cette mesure a permis d'obtenir les valeurs des modules G' , G'' dans le domaine linéaire viscoélastique.

Avec G' : le module de conservation (élastique)

et G'' : le module de perte (visqueux)

Le rhéomètre utilisé étant de marque Anton Paar, relié à un thermostat où la température est fixée à 20 °C.

3.2.4 Application des membranes

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

Nous avons eu recours à la manipulation de différents appareils de mesure des différents paramètres relatifs à l'huile au laboratoire d'analyse des huiles de transformateurs de Sharikat Khadamet Mouhaouilet Kahrabaia (SKMK) SONELGAZ Blida.

Chapitre 03 : Matériel et Méthodes

Les tests sont liés à l'aspect et couleur, teneur en eau, tension de claquage, facteur de dissipation ($\tan \delta$), la densité, l'acidité, la viscosité et l'indice de réfraction.

- **Dispositifs expérimentaux et méthodes d'analyse**

La viscosité :

La viscosité est mesurée selon la norme ISO 03104 [47] au moyen d'un appareil appelé viscosimètre capillaire de type TAMSON (PMT). La valeur de la viscosité est obtenue en multipliant le temps d'écoulement du volume de l'huile, exprimé en secondes, entre les deux repères du capillaire. Le fluide étant plongé dans un bain d'huile chauffée à une température de 40°C.



Figure 3-3: Mesure de la viscosité

La densité :

C'est une caractéristique qui dépend de la constitution chimique de l'huile. Pour les huiles isolantes à tendance naphthénique, elle se situe entre 0,8 et 0,88 à 20°C.

La densité d'huiles est déterminée au moyen d'un densimètre. On introduit soigneusement ce dernier dans une éprouvette remplie d'huile à analyser, ensuite la lecture de la valeur de la densité correspondante se fait selon la norme ISO 12185 [48].



Figure 3-4: Mesure de la densité

L'aspect et la couleur :

La coloration d'une huile neuve est une indication de son degré de raffinage. Une variation de la couleur (l'indice de couleur élevé ou évoluant rapidement) peut indiquer un chargement dans l'origine de l'huile, c'est-à-dire une dégradation ou une contamination de l'huile.

L'indice de couleur est mesuré selon la norme ASTM D1500. L'appareil utilisé pour cette mesure est un spectrophotomètre, de type Lovibond PFX Automatic Colometer (figure3-5).



Figure 3-5: Appareil de mesure de la couleur

Teneur en eau :

Le teneur en eau est la quantité d'eau (en ppm) dissoute dans l'huile isolante et elle est mesurée par un appareil numérique, celui-ci est branché à un tube contenant une solution chimique. On injecte un volume d'huile dans ce tube d'essai et on introduit comme donnée, le volume d'huile injecté. Après quelques instants, l'appareil affiche la teneur en eau en ppm(en poids et en volume) après spécification de la densité de l'huile.



Figure 3-6 : Appareil de mesure de teneur en eau

Indice d'acidité :

Chapitre 03 : Matériel et Méthodes

L'indice d'acidité est déterminé par neutralisation chimique dite titrage acido-basique. Pour ce faire, nous utilisons le système composé d'un bécher contenant l'huile à analyser et une burette 10ml contenant une solution de KOH suivant la norme CEI 296 [49].

L'acidité est exprimée en mg de KOH/g d'huile c'est à dire le nombre de mg d'une solution de potasse alcoolique de normalité 0,1N nécessaire pour neutralisation un gramme d'huile à essayer.

Elle se calcule par l'équation suivante :

Équation 3-1: Equation de calcul l'indice d'acidité

$$IA = 0,1MV/m$$

Avec IA : indice d'acidité (mg KOH/g d'huile)

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

M : masse moléculaire de la solution KOH (56,1g/moles)

m : masse huile

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

La valeur de l'indice d'acidité ne doit pas dépasser 0,03 mg KOH/g sinon il faut passer par un traitement physico-chimique.



Figure 3-7 : Dispositif de mesure de l'indice d'acidité

Tension de claquage :

Pour mesurer la tension de claquage nous utilisons un spintermètre de type OSTA 100AF/2 équipé d'une cellule pouvant contenir 250ml d'huile avec un système d'électrodes sphériques de diamètre 12,5mm et ce selon la norme CEI 156 [50].

Chapitre 03 : Matériel et Méthodes

La tension maximale étant 100kV, le spintermètre est programmé pour un nombre d'essais (claquage) à 6 sur le même échantillon, avec un temps de repos de 2minutes entre chaque essai. Ce temps est largement suffisant pour permettre à l'huile de stabiliser. Ces essais sont réalisés à la température ambiante.



Figure 3-8 : Appareil de mesure de la tension de claquage (spintermetre)

Facteur de dissipation :

Le facteur de disparition est mesuré selon la norme CEI 247 [51].

L'appareil utilisé est un point automatique de type DIELTEST-DTL, après la mesure de la capacité de la cellule à vide, celle-ci est remplie d'huile, puis chauffée jusqu'à 90°C, une tension de l'ordre de 2KV est appliquée. Les donnes sont affichées et imprimées automatiquement. La valeur du ($\tan \delta$), doit être inférieure à 0,005 en cas de pertes diélectriques élevées, l'huile nécessite un traitement physique et chimique.



Figure 3-9: Appareil de mesure le facteur de dissipation ($\tan \delta$)

Chapitre 04 : Résultats et discussions

Dans ce chapitre seront exposés les principaux résultats auxquels cette étude a pu aboutir, elle concernera notamment :

- ✓ Caractérisation des nanoparticules d'amidon.
- ✓ Caractérisation de différentes membranes préparées.
- ✓ Application des membranes dans le traitement des huiles usagées des équipements électriques

4.1 Caractérisation des nanoparticules d'amidon

- Diffusion dynamique de la lumière

La taille de la suspension d'amidon est la moyenne de trois essais, et les résultats montrent que la taille des particules d'amidon est de 300 nm. Ce résultat est bien montré dans la figure ci-dessous :

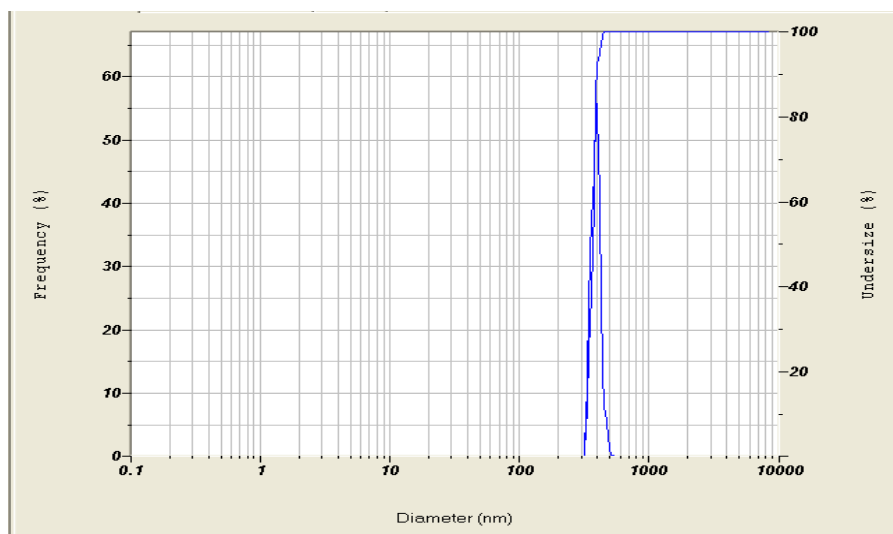


Figure 4-1 : Courbe DLS

La courbe est de monomodale donc la suspension des particules d'amidon est mono dispersée, une seule population de particules de tailles de l'ordre de 300nm a été obtenue.

Dans ce contexte, il serait intéressant de réaliser une bonne homogénéisation lors de la réduction de taille avec une sonde ultrasons qui peut fournir une forte énergie afin d'aboutir à des particules de tailles inférieurs à 100nm qui semble être plus intéressante

4.2 Caractérisation des membranes synthétisées

4.2.1 Etude du comportement rhéologique

L'évolution du comportement viscoélastique des membranes avec NP permet de confirmer que les NP d'amidon ont présenté un rôle prépondérant dans l'amélioration des propriétés mécaniques des membranes.

L'étude de l'évolution des deux modules G' et G'' , en fonction de la déformation des membranes représentant le test de viscoélasticité. La figure ci-après illustre les courbes des différentes membranes élaborées.

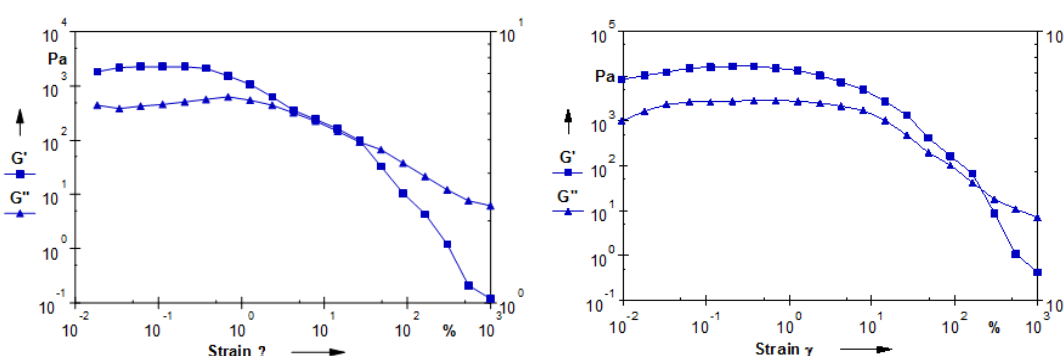


Figure 4-2: Courbes de viscoélasticité de différentes membranes élaborées

(a): préparation membranaire sans NP (b):préparation membranaire avec NP

Les deux échantillons présentent des valeurs du module de conservation (G') supérieures au module de perte (G'') dans un domaine de linéarité de 10^{-2} % à 10^0 %, les deux préparations se comportent dans ce domaine comme étant des solides viscoélastiques, au-delà d'une γ égale à 10^0 %, on observe un point d'intersection entre les deux modules au-delà duquel le comportement s'inverse.

L'échantillon qui contient les nanoparticules d'amidon présente une (G') 10 fois plus grande que l'échantillon sans nanoparticules d'amidon, cela peut s'expliquer par une meilleure rigidité de cet échantillon.

A noter que les membranes avec les nanoparticules d'amidon sont plus résistantes. Les nanoparticules ont un effet sur les propriétés mécaniques qui se reflète par une meilleure rigidité.

4.2.2 Spectroscopie infra rouge (ATR-FTIR)

Les figures ci-après illustrent les spectres infrarouges des membranes élaborées (0 %, 25 %, 50 %). Les analyses infrarouges ont été faites sur les deux faces.

- Membrane 0 % NP :

Face 01

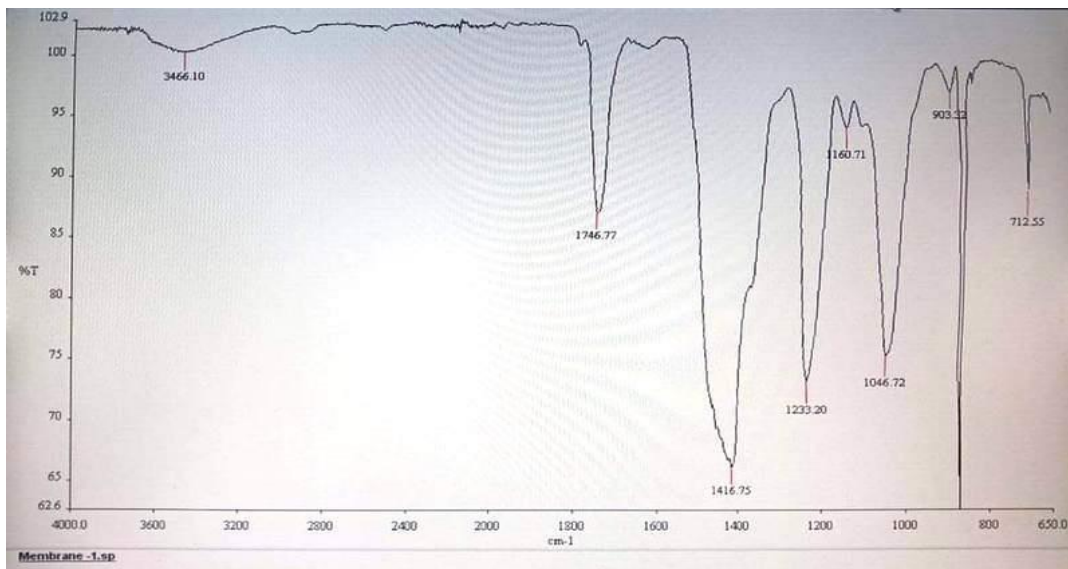


Figure 4-3 : Spectre infrarouge de la membrane 0 % face 01

Face 02

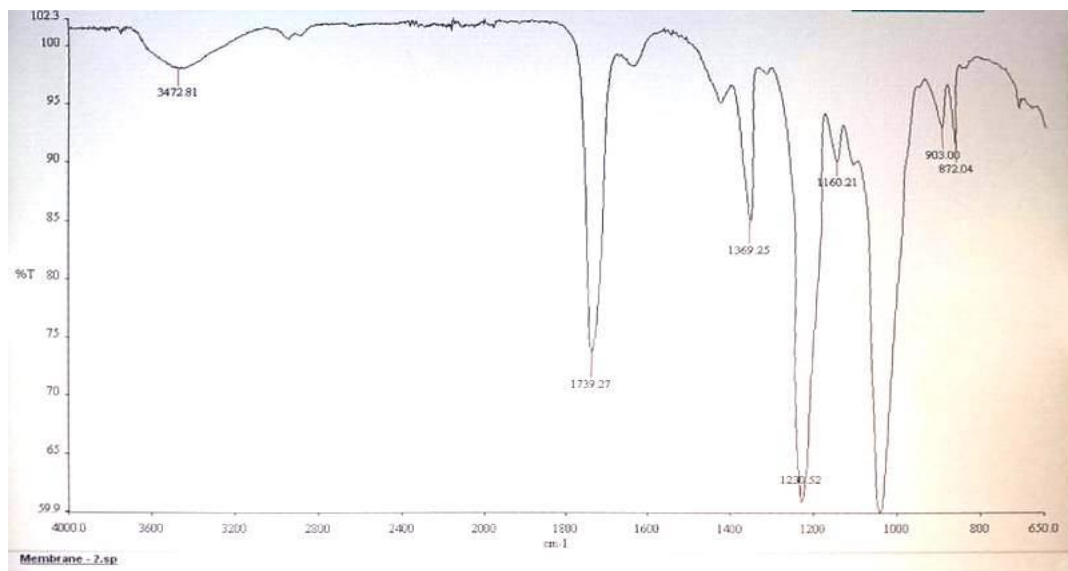


Figure 4-4 : Spectre infrarouge membrane 0 % face 02

L'interprétation des spectres infrarouges a fait recenser les principaux groupements qui caractérisent les liaisons chimiques dans les polymères

Chapitre 04 : Résultats et discussions

Tableau 4-1 : Principales bandes IR et leurs types de vibration (membrane 0%)

	Bande (cm ⁻¹)	Liaison	Fonction	Intensité
Face 1	3466,10	O-H	Alcool	Faible
	1746,77	C=O	cétone	Moyenne
	1416,75	CH ₃	ester	Forte
	1233,20	C-O	acide	Forte
	1160,71	C-O	alcool	Faible
	1046,72	C-O	alcool	Forte
	903,32	C-C	alcane	Forte
	712,55	C-C	alcane	Faible
Face 2	3472,81	O-H	alcool	Faible
	1739,27	C=O	cétone	Forte
	1230,52	C-O	acide	Forte
	1160,21	C-O	acide	Faible
	903,21	C-C	alcane	Faible
	872,04	C=C-H	alcène	Faible

- Membrane 25 % NP :

Face 01

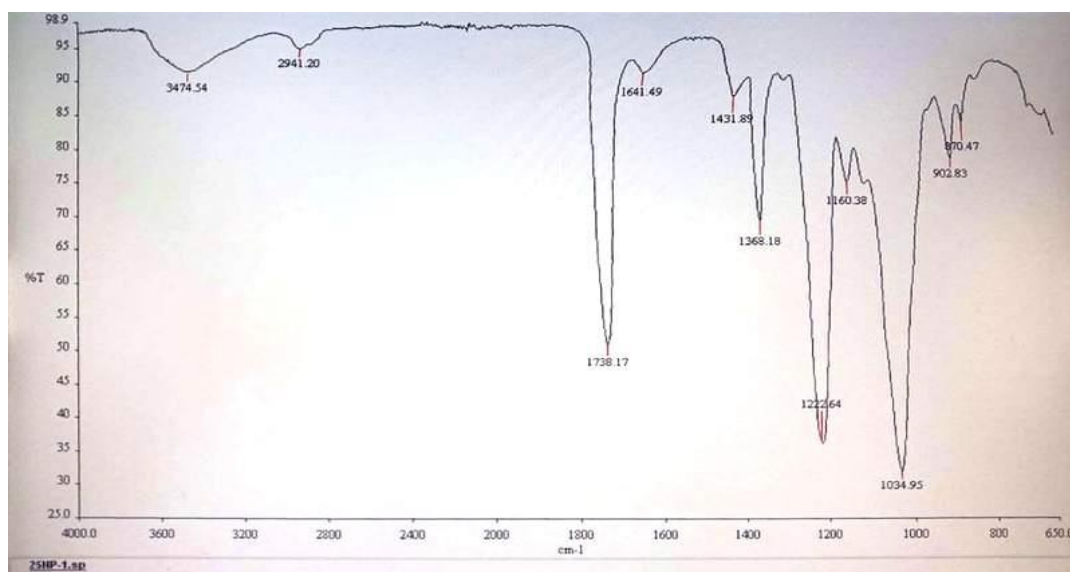


Figure 4-5 : Spectre infrarouge membrane 25 % face 01

Face 02

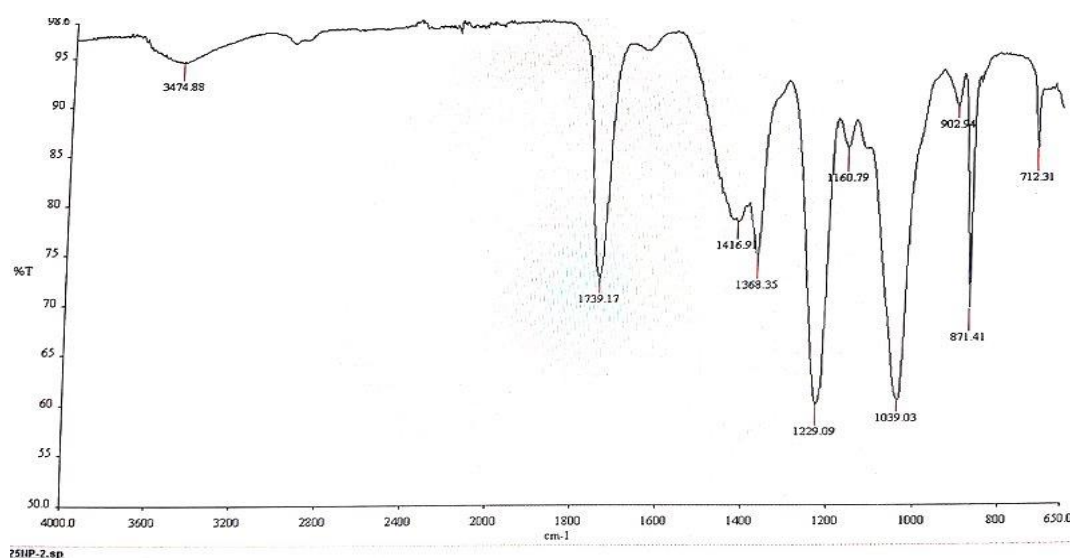


Figure 4-6: Spectre infrarouge membrane 25 % face 02

Tableau 4-2: Principales bandes IR et leurs types de vibration (membrane 25%)

	Bande (cm ¹)	Liaison	Fonction	Intensité
Face 1	3474,54	O–H	alcool	Faible
	2941,20	O–H	alcool	Faible
	1738,17	C=O	cétone	Moyenne
	1641,49	C=C	alcène	Faible
	1431,89	CH ₃	ester	Faible
	902 ,83	C–C	alcane	Faible
	870,47	C=C–H	alcène	Faible
Face 2	3474,88	O–H	acide	Faible
	1739,17	C=O	cétone	Moyenne
	1416 ,91	CH ₃	Ester	Faible
	1229,09	C–O	Acide	Forte
	1160,79	C–O	Acide	Faible
	1039,03	C–O	Acide	Faible
	902,94	C–C	Alcane	Faible
	871,41	C=C–H	Alcène	Moyenne
	712,31	C–C	Alcane	Faible

Chapitre 04 : Résultats et discussions

- Membrane 50 % NP :

Face 01

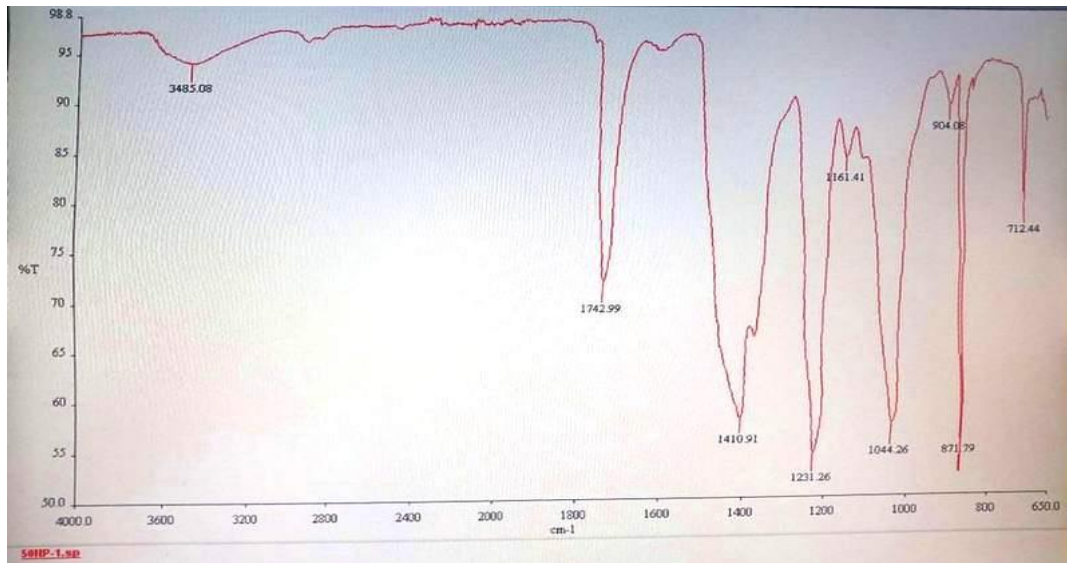


Figure 4-7: Spectre infrarouge membrane 50 % face 01

Face 02

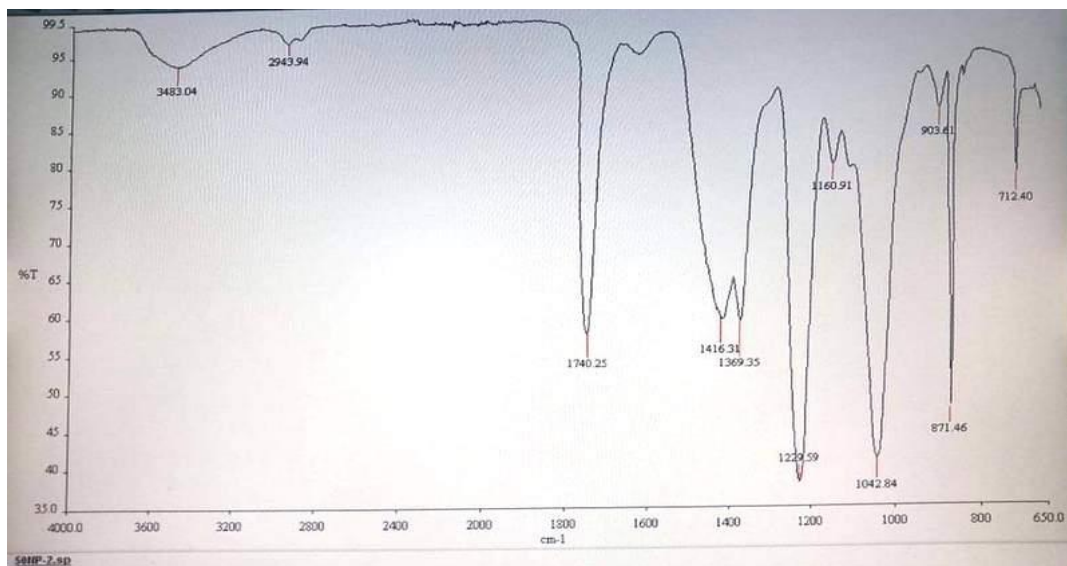


Figure 4-8: Spectre infrarouge membrane 50 % face 02

Tableau 4-3: Principales bandes IR et leurs types de vibration (membrane 50%)

	Bande (cm ⁻¹)	Liaison	Fonction	Intensité
Face 1	3485,08	O–H	alcool	Faible
	1742,99	C=O	cétone	Moyenne
	1410,91	CH ₃	ester	Forte
	1044,26	C–O	acide	Forte
	904,08	C–C	alcane	Faible
	871,79	C=C–H	alcène	Forte
	712,44	C–C	alcane	Moyenne
Face 2	3483,04	O–H	Acide	Faible
	2943,94	C–H	alcane	Faible
	1740,25	C=O	cétone	moyenne
	1416,31	CH ₃	Ester	Moyenne
	1160,91	C–O C–	acide	Faible
	1042,84	O	acide	Forte
	903,81	C–C	alcane	Faible
	871,46	C=C–H	Alcène	Forte
	712,40	C–C	alcane	Fiable

L'examen des spectres infrarouges obtenus montre que toutes les membranes sont pratiquement semblables avec les mêmes groupements fonctionnels, la seule différence réside dans la concentration et l'intensité entre les deux faces 01 et la face 02.

4.2.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure ci-dessous illustre les images prises par microscopie électronique à balayage à différents agrandissements pour observer la morphologie de la surface et les dimensions des pores des membranes sans et avec le renforcement des nanoparticules d'amidon.

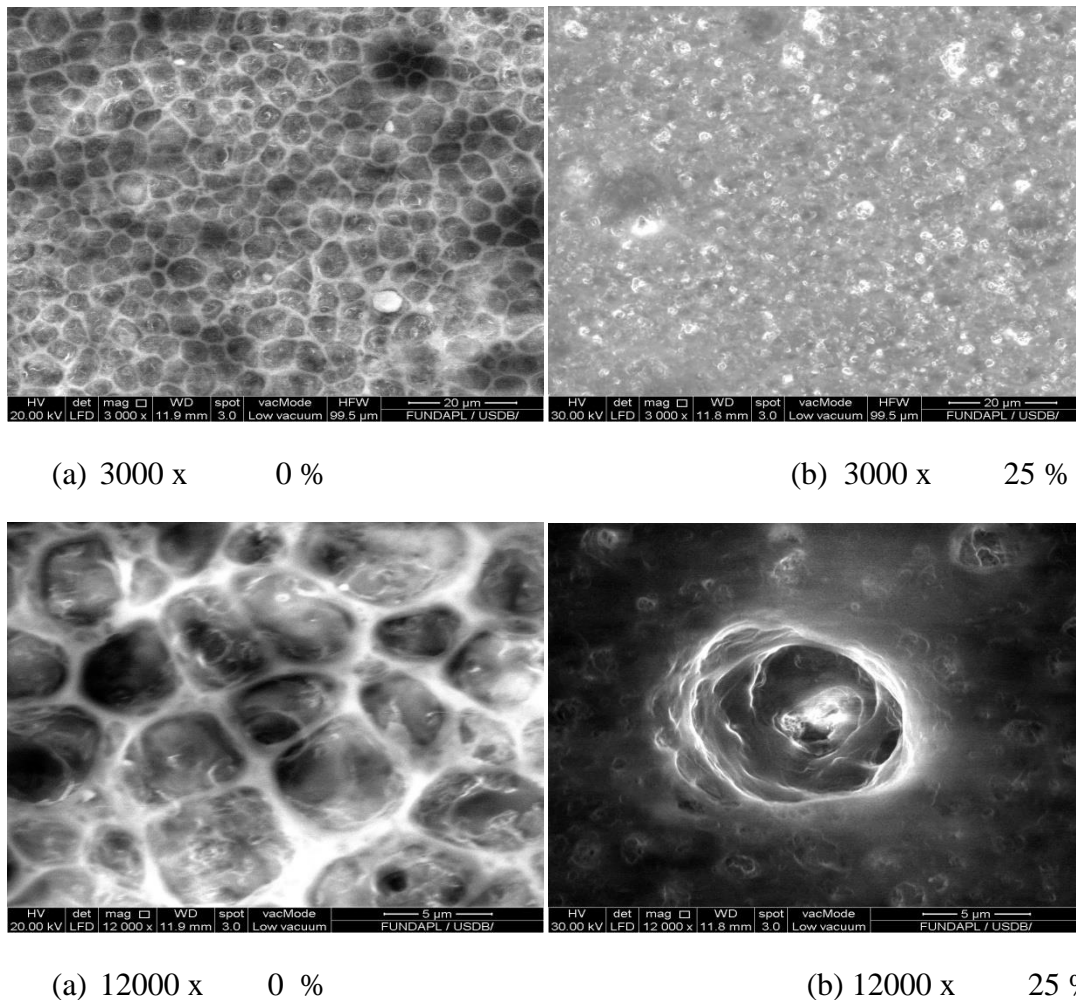


Figure 4-9:Micrographies des membranes 0 % et 25 %

les images représentent la surface des membranes ((a) surface de la membrane 25 % en NP et (b) surface de la membrane sans NP), aux mêmes agrandissements (x 3000), on observe dans la membrane 25 % en NP la présence des pores et les particules d'amidon. Cependant, la membrane sans NP, présente des pores clairs sur la surface.

Au deuxième cas, à un agrandissement (x 12000), on peut voir clairement les pores, et la taille de la plupart est située entre 100 nm et 800 nm dans les deux membranes. On parle ainsi de micropores.

La microscopie électronique a mis en évidence la morphologie poreuse de la membrane, néanmoins ce type de microscopes ne détecte pas les dimensions inférieures à 100 nm, ce qui est possible avec un microscope électronique à transmission.

Chapitre 04 : Résultats et discussions

4.3 Application des membranes dans les procédés de filtration

Les membranes élaborées ont été utilisées pour la filtration des huiles usagées brutes et déshydratées, les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous .

Tableau 4-4 : récapitulation des paramètres physique, chimique et électrique des huiles (brutes et régénère)

	caractéristiques	Huile brute	Huile deshydratée	Huile brute			Huile deshydratée		
				Membrane sans Np	Membrane Np 25%	Membranes avec Np 50%	Membrane sans Np	Membrane Np 25%	Membranes avec Np 50%
Paramètres Physiques	aspect	opaque	lipide	lipide	lipide	lipide	lipide	lipide	lipide
	Viscosité a 40C° (mm ² /s)	11,32	7,384	11,32	11,32	11,32	7,384	7,384	7,384
	Densité	0,77	0,862	0,77	0,77	0,77	0,862	0,862	0,862
Paramètres Chimiques	Indice de couleur	4,8	1,5	4,8	4,5	4,8	1,5	1,5	1,5
	Indice d'acidité (mg KOH/g)	0,70	0,055	0,70	0,52	0,59	0,048	0,040	0,057
	Teneur en eau (ppm)	47,02	35	314,15	40,51	61,48	12	25,3	16
	Permittivité(Ep)	2,15	1,47	2,15	2,15	2,15	1,47	1,47	1,47
Paramètres électriques	Tension de claquage (kv)	52,4	29	52,4			29	29	29
	Tg tangentes	0,314	0,0075	0,312		0,310	0,01563	0,00969	0,01167
	RHO ⁺ (les résistivités)(MΩ m)	731 ,5	47,22	699,9		701,5	34,01	50,32	42,62

Chapitre 04 : Résultats et discussions

La filtration de l'huile brute à travers les membranes synthétisées n'a fait ressortir aucun changement des propriétés physiques, on remarque que les caractéristiques physiques, sont les mêmes que celles obtenues pour l'huile brute. Ceci peut s'expliquer par la teneur de l'huile en polluants justifiée par l'indice de couleur. Ces polluants ont provoqué le colmatage des pores de la membrane d'ordre micrométrique. Ce phénomène a été observé pour les membranes sans et avec les nanoparticules.

Les propriétés physiques, chimiques et électriques ont complètement changé dans le cas de la filtration de l'huile déshydratée. Une diminution de l'indice de l'acidité, teneur en eau et la tangente. Par contre une augmentation de la résistivité a été obtenu, une caractéristique de l'huile neuve, avec une diminution de l'indice de couleur de 4.8 à 4.5.

Enfin on peut dire que ce modeste essai de filtration des huiles usagées a montré que les membranes synthétisés sont très intéressantes dans ce contexte. Les résultats obtenus sont similaires à ceux obtenus avec des membranes commerciaux et dans les mêmes conditions opératoires [52].

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est l'élaboration de membranes poreuses à base de biopolymères ; il s'agit de l'acétate de cellulose et l'amidon. La taille de ce dernier a été réduite à l'échelle nanométrique afin de l'incorporer dans la matrice polymérique en tant que renfort.

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

- ✓ Les membranes obtenues ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge a transformée de fourrier (IRTF) qui a mis en évidence les groupements caractéristiques et surtout la présence de l'amidon.
- ✓ Par microscopie électronique à balayage et diffusion dynamique de la lumière(DLS), les tailles des particules d'amidon de l'ordre de 300 nm ont été obtenues. Aussi, les images MEB ont confirmé la structure poreuse et des morphologies différentes avant et après renforcement par l'amidon. L'incorporation de l'amidon fait réduire la taille des pores de 8 à 3 μm
- ✓ La rigidité des membranes et le comportement viscoélastique de l'acétate de cellulose

L'application de ces membranes dans le procédé de microfiltration des huiles usagées dans des conditions opératoires optimisées a révélé que :

- ✓ L'utilisation de l'huile usagée brute provoque un colmatage immédiat du filtre, ce qui confirme la taille des membranes. Le débit de filtration était très faible et l'opération de filtration a duré plus de 6h
- ✓ La membrane renforcée par les nanoparticules d'amidon a gardé la même texture et le même aspect après utilisation, ce qui permet de la réutiliser pour une autre opération.
- ✓ La filtration de l'huile déshydratée avec nos membranes a donné des résultats très satisfaisants avec un fort débit. C'est ainsi que au bout de 15 minutes, le volume total de l'huile a été filtré. L'analyse des propriétés physico-chimiques et rhéologiques de l'huile après filtration a montré que l'huile filtrée a présenté les mêmes caractéristiques que l'huile neuve, ce qui permettra une réutilisation ultérieure. Aussi la membrane renforcée a présenté les meilleurs résultats
- ✓ La membrane a retenu les acides et d'autres polluants et ceci a été mis en évidence par l'indice de couleur qui a diminué de 4.8 jusqu'à 4.5, valeur comparable à celui obtenu avec les membranes commerciales.

Conclusion générale

Les résultats obtenus sont très prometteurs et ouvrent des perspectives pour la continuité du travail dans cet axe fort intéressant. On recommande ainsi :

- Synthétiser d'autres nanocomposites en utilisant des nanoparticules de tailles inférieures à 100 nm et qui peut être confirmée par la microscopie électronique à transmission.
- Etudier l'influence de l'épaisseur de la membrane sur les propriétés
- Réaliser une étude systématique de l'opération de filtration afin d'optimiser les paramètres tels que le temps, la température, l'épaisseur, la teneur en nanoparticules sur la sélectivité et les flux des membranes.

Enfin, la synthèse des membranes de filtration reste toujours un défi pour les chercheurs et les industriels, en réduisant la facture des importations en offrant des procédés propres de traitement respectueuses de l'environnement.

Bibliographie

- [1] Mulder. M. Basic Principles of Membrane Technology. Kluwer Academic, Dordrecht. (1991).
- [2] Cheryan, M. Ultrafiltration and Microfiltration Handbook. Technomic Publishing, Lancaster(1998).
- [3] Mulder. M. Basic Principles of Membrane Technology [S.I.] Springer(1996).
- [4] Chabane. M. Etude de la résistance au colmatage et de la rétention des composés toxiques par membranes. Thèse de doctorat. Université Aboubekr Belkaid .Tlemcen(2015).
- [5] Aoufi. B. Extraction par Nanofiltration du cuivre (II) et fer (III) et leurs mélanges. Mémoire. Université Aboubekr Belkaid .Tlemcen(2016).
- [7] Audinos R., Isoard P., Glossaire des termes techniques des procédés à membrane, Société française de filtration, 1986, p 142
- [8] Aptel Ph., Buckley C.A., Categories of membrane operations, In: Water treatment Membrane Process, Chapitre 2, McGraw-Hill, 1996, p24
- [6] Zaamouche. R. Modélisation basée sur le concept hydrodynamique de la couche formée sur la surface d'une membrane d'ultrafiltration. these. faculté des sciences et de la technologie université de Batna.
- [9] R.W Baker., Membrane Technology and applications. John Wiley and Sons Chichester, 2004.
- [10] Cartwright P.S. Industrial waste water treatment with membranes: a united states perspectives, Wat. Sci. Tech., 10, 373-390(1992) .
- [11] Valérie. j. v. demineralisation par electro dialyse en presence d'un complexant application au lactoserum. Thèse. Laboratoire de Chimie Agro-Industrielle. Toulouse(1999)..
- [12] Alfa. A, Ph.D. Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire. revue de littérature. Saint-Norbert d'Arthabaska, ACER.(2008).
- [13] DESCLAUX, S., REMIGY, J.-C., Filtration membranaire (OI, NF, UF) Présentation des membranes et modules. Tech. Ing. Procédés Trait. Eaux Potables Ind. Urbaines base documentaire : TIB318DUO2013.

Bibliographie

- [14] Separation and detection of sugars and alditols on thin layer chromatograms. *Carbohydrate Research.*, (313) .,135-137p.
- [15] MARGHAM R Chapitre 1 : Les glucides des végétaux. *Éléments de la biochimie végétale*. Ed, Bahaeddine. Constantine.13-40 p. (2009)-.
- [16] BRUNETON J., *Pharmacognosie, phytochimie, plantes médicinales*. 4 ed. Lavoisier, 1268p.2009-
- [17] ROBYT J-F Separation and detection of sugars and alditols on thin layer chromatograms. *Carbohydrate Research.*, (313) .,1357p.(1998)-.
- [18] O. Olabisi et K. Adewale, *Handbook of Thermoplastics*. CRC Press, 1997.
- [19] J. Puls, S. A. Wilson, et D. Höltner, « Degradation of Cellulose Acetate-Based Materials: A Review », *J. Polym. Environ.*, vol. 19, no 1, p. 152-165, 2011.
- [20] D. N.-S. Hon, *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*, 1st Edition. CRC Press, 1995.
- [21] Wilhelm HM, Sierakowski MR, Souza GP, and Wypych F. *Carbohydrate Polymers* 2003;52(2):101-110.
- [22] Ben hadj Siham, « Nanoparticules d'amidon: préparation, pouvoir renforçant et utilisation comme agent de stabilisation ». Thèse de Doctorat, Université de Sfax, 2015.
- [23] A.Stanojlovic-davidovic, physicochimie des polymères, *Matériaux biodégradables à base d'amidon expansé renforcé de fibres naturelles-Application à l'emballage alimentaire*, Thèse de Doctorat, Université du Sud Toulon-Var, 2006.
- [24] Hizukuri. S, Takeda. Y, Yasuda. M, Multibranched nature of amylose and the action of debranching enzymes. *Carbohydrate Research*, 1981, 94(2), 205-213.
- [25] Colonna. P, Mercier. C, Macromolecular structure of wrinkled- and smooth-pea starch components, *Carbohydrate Research*, 1984, 126(2), 233-247.
- [26] Whistler, R. L. & Daniel, J. R Molecular structure of starch. In RL Whistler, JN Bemiller, EF Paschall, eds, *Starch: Chemistry and Technology*, Ed 2. 1984. Academic Press, New York, 153–182.
- [27] Malumba et al., « Structure de l'amidon de maïs et principaux phénomènes impliqués dans sa modification thermique ».
- [28] S. Horikoshi and N. Serpone, —Introduction to Nanoparticles, in *Microwaves in Nanoparticle Synthesis*, S. Horikoshi and N. Serpone, Eds. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, pp. 1–24.

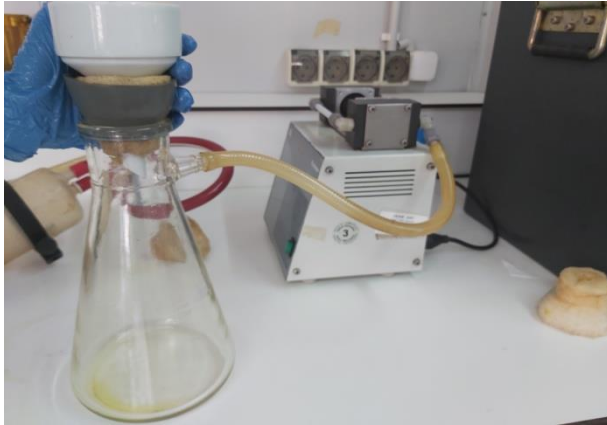
Bibliographie

- [29] Afsset Les nanomatériaux - Effets sur la santé de l'homme et sur l'environnement. pp. 248. A(2006) .
- [30] J. Kreuter, —Nanoparticles—a historical perspective,|| *Int. J. Pharm.*, vol. 331, no. 1, pp. 1–10, Feb. 2007.
- [31] "IEC : _Insulating liquids – determination of the breakdown voltage at powerfrequency – test method', IEC Standard 60156' (International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland)", ed, 1995.
- [32] R. Fournie, les isolants en électrochimie : Essais, Mécanismes de dégradation, Application Industrielles, Collection de la Direction des Etudes et Recherches d'Electricité de France, Paris, 1990.
- [33] T. O. Rouse, Mineral Insulating Oil in Transformer .IEEE Electrical Insulation Magazine ; Volume 14, N°3, pp 6-16, 1998.
- [34] "J. Vergne, —Étude du vieillissement physico-chimique du complexe papier-huile dans les transformateurs électriques| Thèse INPT, 1992...».
- [35] J.-S. N'Cho, "Développement de nouvelles méthodes de diagnostic et de régénération des huiles pour transformateurs de puissance," Ecole Centrale de Lyon, 2011.
- [36] Y. Segui, "Diélectriques, courants de conduction," *Techniques de l'ingénieur*, D2301-5, 2000.
- [37] ZMIRLI.M.DOUSSAS.F., « Etude de propriétés des mélanges d'huile pour transformateur de puissance ». Thèse ingénieur d'état en électrochimie, USTHB, Alger 2009.
- [38] BELKACEM.L,KIMRI.L., « mise en œuvre d'un procédé aux sels pour la régénération des huiles minérales isolantes » thèse ingénieur d'état en génie des procédés Université des science et technologie Houari Boumediene, Alger 2004-2005.
- [39] KRINS. M,BORSI. H, GOKENBOCH. E., « Influence of ageing on the Dielectric Properties of carbonized Transformer Oil ».
- [40] AZZEDIN.N, «caractérisation des matériaux diélectrique application à l'huile minérales isolantes ». thèse de doctorat, USTHB ,2009.

Bibliographie

- [41] ZMIRLI.M.DOUSSAS.F., « Etude de propriétés des mélanges d'huile pour transformateur de puissance ». Thèse ingénieur d'état en électrochimique, USTHB, Alger 2009.
- [42] LEBID.M., « les huiles minérales isolantes ». Société des travaux de maintenance industrielle, juin 2000.
- [43] la Norme CEI 296., « Mesure d'acidité ».
- [44] ZMIRLI.M.DOUSSAS.F., « Etude de propriétés des mélanges d'huile pour transformateur de puissance ». Thèse ingénieur d'état en électrochimique, USTHB, Alger 2009.
- [45] KHALIL.D, ZOUTAT.S., « Etude de phénomènes de décharge électrique dans la borak 22 sous tension alternative ».Thèse ingénieur d'état en électrotechnique, Ecole national polytechnique, Alger, juin 2006.
- [46] BOUBAKEUR. A., « claquage des diélectriques liquides ». cours quatrième année ; département de génie électrique, Ecole national polytechnique d'Alger, Janvier 2004.
- [47] La Norme ISO 03104 ; « Mesure de viscosité ».
- [48] La Norme ISO 12185 ; « Mesure de la densité ».
- [49] La Norme CEI 296 ; « Mesure de l'acidité ».
- [50] La Norme CEI 156 ., « Mesure de la tension de claquage ».
- [51] La Norme CEI 247 ;« Mesure du facteur de dissipation ».
- [52] SAFIDDINE LEILA. « Caractérisation structurale et physico-chimique des huiles diélectriques oxydées et optimisation des paramètres opératoires de leur régénération par procédés chimiques ». thèse de doctorat, Université de Blida,2013.

Annexe



Montage de filtration



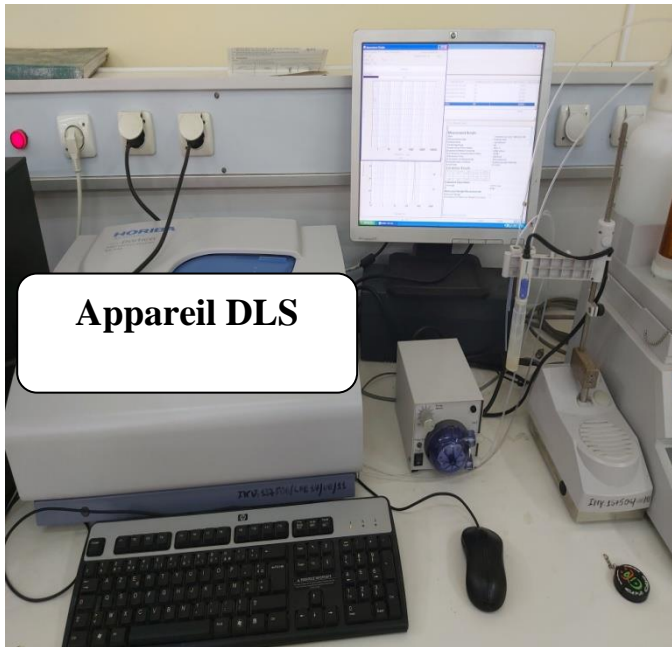
**Membrane après
filtration**



**Huile brute après
filtration**



Rhéomètre



Appareil DLS



Appareil ATR-FTIR



Appareil MEB