

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLIC ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



جامعة سعيدة – د. مولاي الطاهر  
UNIVERSITÉ DESAÏDA - Dr MOULAY TAHAR  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
Faculté des Sciences et Technologie  
قسم علوم المادة  
Département de Science de la matière

## MEMOIRE

Elaboré en vue de l'obtention du diplôme de master en Chimie  
Spécialité : Chimie Inorganique

Intitulé :

Adsorption des composés acides et la  
régénération des huiles des Transformateurs, études cinétique

Présenté par :  
Mme Djebbouri Aya

Soutenu le 18/09/2025, devant le jury composé de :

M. Mohammed Makhloufia	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Président
M. Mourad Zebida	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Encadrant
M. Moulkheir Ayat	Université de Saïda - Dr MOULAY Tahar	Examineur

Année universitaire 2024/2025

# *Dédicace*

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mon profond amour à mon père, ma mère et mon mari.

Ce projet est dédié à vos efforts et à votre soutien,

A mes quatre frères et à mon fils, qui était un espoir pour moi,

Ainsi qu'à tous les membres de ma famille

Et à toutes les personnes qui me sont chères.

# *Remerciement*

Avant tout, je tiens à exprimer ma gratitude envers Dieu Tout-Puissant pour m'avoir accordé la force, la sagesse et la persévérance nécessaires à la réalisation de ce Projet de Fin d'Études.

Je dresse mes plus vifs remerciements à mes parents qui ont sacrifiés leur vie pour notre bien.

Je tiens remercier mon encadrant Monsieur **Mourad ZEBIDA** Maitre de conférences-B- a l'université Dr Tahar Moulay-Saida pour son soutien, ses conseils précieux, et sa disponibilité tout au long de ce projet. Sa rigueur scientifique et ses encouragements constants ont été une source d'inspiration et m'ont permis de surmonter les défis rencontrés.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury Monsieur **Mohammed MAKHLOUFIA** (Présidente de jury) Maitre de conférences-B- à l'université Dr Tahar Moulay-Saida et Madame **Moukheir AYAT** Maitre de conférences-A- a l'université Dr Tahar Moulay-Saida pour leur temps, leurs conseils et leurs précieuses contributions à l'évaluation de ce travail. Merci pour votre expertise et votre soutien.

Enfin, Je remercie également tous ceux qui ont participé, de près ou de loin, à l'établissement de ce travail,

Avec toute ma reconnaissance,

Djebbouri Aya

## Abréviations :

Abréviations	Libellé
CEI	Commission Electronique Internationale
ST	B Sépiolite Turque
B-B	Bauxite-Brésilien
I-A	Illite-Algérienne
UCCS	Unité de Catalyse et de Chimie du Solide
FT-IR	Infra-rouge à Transformée de Fourier
ASTM	American Society for Testing and Material
FT	Fuller Terre
HMU	Huile Minérale Usée
HMN	Huile Minérale non utilisée
CEC	Capacité d'Echange Cationique
MEB	Microscopie a Balayage Electronique
DBPC	Di-Butyl-Cresol
DBP	DibutylPhthalate
NAT	Nombre d'Acidité Totale
TI	Tension Interfaciale
FDD	Facteur Dissipation Diélectrique
NaCl	Chlorure de Sodium
HCl	Acide Chlorhydrique
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	L'eau oxygénée
Ce	concentration du soluté à l'équilibre (mg/L)
Q <sub>e</sub>	quantité de polluant adsorbée
E (%)	capacité d'absorption

# Liste des figures

## CHAPITRE I

Figure I.1: Schéma de la structure générale d'une argile

Figure I.2: Représentation de la couche tétraédrique et octaédrique

Figure I.3: Représentation schématique de l'empilement des feuillets

Figure I.4: Argiles fibreuses : Exemple de la palygorskite.

Figure I.5: Modèle structural de kaolinite : a- feuillet tétraédrique, b- octaèdre- les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, c- feuillet octaédrique, d- modèle schématique de la couche de kaolinite

Figure I.6: (a) Morphologie d'une kaolinite très bien cristallisée et (b) représentation d'une plaquette de kaolinite.

Figure I.7: Structure de la Mônmorillonite

Figure I.8 : Modèle structural de l'illite.

Figure I.9: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux

Figure II.10: Coupe d'un transformateur de puissance.

Figure II.11. Mécanisme d'oxydation de l'huile minérale

## CHAPITRE II

Figure. II.1. L'illite brute

Figure. II. 2. Lavage de l'illite brute avec l'eau distillée

Figure. II. 3. Broyage de l'illite traité

Figure .II. 4. Résultats d'analyse par microscopie à balayage électronique (MEB)

Figure. II. 5. Spectre Infra-rouge de l'argile de Bauxite Brésil

Figure. II.6. Spectre Infra-rouge de l'argile d'Illite

### **CHAPITRE III**

Figure.III.1. Huile minérale usée avant et après la filtration

Figure. III. 2. Protocole de filtration sous vide

Figure. III.3. Solution de mesure d'acidité

Figure. III. 4. Protocole de dosage d'huile

Figure. III.5. Régénération de l'huile usée par la Bauxite (Brésil)

Figure. III.6 Variation de NAT en fonction de nombre de cycle régénérer de la bauxite (Brésil)

Figure. III.7. Variation de NAT en fonction de nombre de temps de la bauxite (Brésil)

Figure. III.8. Régénération de l'huile usée par l'illite

Figure. III.9. Variation de NAT en fonction de nombre de cycle régénérer de l'Illite Figure. III. 10. La variation de NAT de l'illite en fonction de Temps

Figure.III.11. Titreur Coulométrique Karl Fisher pour la mesure de la teneur en eau

Figure.III.12. Appareil de mesure de la tension de claquage

Figure. III.13. Méthode d'analyse

Figure. III.14. Variation de  $q_e$  en fonction de nombre de temps de la bauxite (Brésil)

Figure. III.15. Variation de  $q_e$  en fonction de temps de l'illite.

Figure. III.16. Variation de E (%) en fonction de nombre de temps de la bauxite (Brésil)

Figure. III.17. Variation de E (%) en fonction de nombre de temps de l'illite.

Figure. III.18. Variation de  $q_{eq}$  en fonction de  $C_e$  de la bauxite (Brésil)

Figure. III.19. Variation de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  de l'illite.

Figure. III.20. Variation de  $\ln Ce$  en fonction de  $\ln qe$  de la bauxite (Brésil)

Figure. III.21. Variation de  $\ln Ce$  en fonction de  $\ln qe$  de l'illite.

# Liste des tableaux

## CHAPITRE I

**Tableau I.1:** Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses

**Tableau I.2 :** Valeur de la surface spécifique de quelques familles d'argiles

**Tableau I.3:** Les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

## CHAPITRE II

**Tableau. II.4.** Compositions chimiques des argiles

## CHAPITRE III

**Tableau. III. 5.** Variation de NAT de la bauxite (Brésil) en fonction de temps

**Tableau. III.6.** Variation de NAT de l'illite en fonction de nombre de cycle régénérer

**Tableau. III.7.** Variation de NAT de l'illite en fonction de temps

**Tableau. III.8.** Variation de  $q_e$  en fonction de **temps** de la bauxite (Brésil)

**Tableau. III.9.** Caractéristiques de l'huile non usée, de l'huile usée et de celles après la régénération de l'huile usée avec différents adsorbants

**Le tableau. III. 10.** Résultats de différents tests effectués sur des échantillons d'huile de transformateur

**Tableau. III.11.** Variation de  $q_e$  en fonction de **temps** de l'illite

**Tableau. III.12.** Variation de **E (%)** en fonction de **temps** de la bauxite (Brésil)

**Tableau. III.13.** Variation de **E (%)** en fonction de **temps** de l'illite

**Tableau III.14.** Variation de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  de la bauxite (Brésil)

**Tableau. III.15.** Variation de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  de l'illite

**Tableau. III.16.** Variation de  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  de la bauxite (Brésil)

**Tableau. III.17.** Variation de  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  de l'illite

## Résumé :

La régénération ou le recyclage d'huile de transformateur usagée à l'aide d'adsorbants actifs à haute surface spécifique est considérée comme une des méthodes les plus efficaces pour la gestion des déchets et le traitement des polluants pétroliers. Dans cette étude, nous allons développer des matériaux adsorbants actifs à base d'argile grâce à un processus d'activation thermique suivi d'un traitement de lixiviation acide avec de l'acide chlorhydrique pour augmenter la surface spécifique de ces matériaux, améliorant ainsi les performances de régénération des adsorbants conçus pour éliminer les contaminants de huile de transformateur usagée. Deux matériaux adsorbants sélectionnés seront comparés : la bauxite activée brésilienne (Curimbaba) et l'illite Algérienne activée. Des méthodes expérimentales et analytiques, telles que la mesure de la couleur, de l'acidité, de la tension interfaciale, du facteur de dissipation diélectrique, de la teneur en dibenzyl disulfure (DBDS) et du niveau de soufre corrosif, seront employées pour obtenir une détermination qualitative et quantitative des polluants dans l'huile de transformateur avant et après le processus de régénération. Une étude cinétique sera également développée.

**Mots clefs:** Gestion des déchets, régénération de l'huile de transformateur, adsorption chimique, économie circulaire, Argiles.

## ABSTRACT:

Regeneration or recycling of used transformer oil using high specific surface area active adsorbents is considered one of the most effective methods for waste management and treatment of petroleum pollutants. In this study, we will develop clay-based active adsorbent materials through a thermal activation process followed by acid leaching treatment with hydrochloric acid to increase the specific surface area of these materials, thus improving the regeneration performance of adsorbents designed to remove contaminants from used transformer oil. Two selected adsorbent materials will be compared: Brazilian activated bauxite (Curimbaba) and Algerian activated illite. Experimental and analytical methods, such as measuring color, acidity, interfacial tension, dielectric dissipation factor, dibenzyl disulfide (DBDS) content, and corrosive sulfur levels, will be used to obtain a qualitative and quantitative determination of pollutants in transformer oil before and after the regeneration process. A kinetic study will also be developed.

**Key Words:** Waste management, transformer oil regeneration, chemical adsorption, circular economy, clays.

## ملخص :

يُعد تجديد أو إعادة تدوير زيت المحولات المستعمل باستخدام مواد ماصة نشطة ذات مساحة سطحية نوعية عالية من أكثر الطرق فعالية لإدارة النفايات ومعالجة الملوثات البترولية. في هذه الدراسة، سنطور مواد ماصة نشطة ذات أساس طيني من خلال عملية تنشيط حراري تليها معالجة بالاستخلاص الحمضي بحمض الهيدروكلوريك لزيادة المساحة السطحية النوعية لهذه المواد، مما يُحسن أداء تجديد المواد الماصة المصممة لإزالة الملوثات من زيت المحولات المستعمل. ستُقارن مادتان ماصتان مختارتان: البوكسيت البرازيلي المنشط (كوريمبابا) والإليت الجزائري المنشط. ستُستخدم طرق تجريبية وتحليلية، مثل قياس اللون، والحموضة، والتوتر السطحي، ومعامل تبديد العازل، ومحتوى ثنائي بنزيل ثنائي الكبريتيد (DBDS)، ومستويات الكبريت المسبب للتآكل، للحصول على تحديد نوعي وكمي للملوثات في زيت المحولات قبل عملية التجديد وبعدها. كما سيتم تطوير دراسة حركية.

**الكلمات المفتاحية:** إدارة النفايات، تجديد زيوت المحولات، الامتزاز الكيميائي، الاقتصاد الدائري، الطين.



# Sommaires



# Sommaires

Dédicace	I
Remerciement	II
Abréviation	III
Liste des figures	IV
Liste des tableaux	VI
Résumé	VII
Introduction générale	1

## CHAPITRE I : Rappel Bibliographique

### PARTIE I : Généralités sur les argiles et leurs propriétés.

I . Introduction	5
I .1 .Définition sur les argiles	5
I .2.Structure des Argiles	5
I .3. Minéraux Argileux	7
I .4. Classification des minéraux argileux	8
I.5. Groupes des argiles	9
A. La kaolinite	9
A.1. Propriétés physico-chimiques de kaolin	10
A.2. Utilisation du kaolin	10
A.3. Morphologie	10
A .4. Halloysite	10
B. Smectites	11
B.1. Propriétés physico-chimiques de Smectites	11
B .1. 2.La montmorillonite	11
B .2. Les bentonites	12
B .2. 1. Origine de la bentonite	12
B .2.2. Structure de la bentonite	12
B.2.3. Application de la bentonite	13
C. Illite	14

I .6. Les propriétés physico-chimiques des argiles	15
I.7. Capacité de gonflement	15
I.8. Capacité d'échange cationique (CEC)	15
I.9. Propriétés colloïdales	15
I .10. Degré d'hydratation	16
I .11. Charge des surfaces argileuses	16
A. Charge permanente	16
B. Charge variable	16
C. Capacité d'échange cationique (CEC)	16
I .12 . La surface spécifique	17
I .13.Adsorption des argiles	18
I .14.Historique	18
I .15.Définition	18
I .16.Types d'adsorption	18
A . Adsorption chimique (ou chimisorption)	18
B . Adsorption physique (ou physisorption)	19
I .17. Les différentes étapes de l'adsorption	20
I .18. Facteurs influençant l'adsorption	20
I .19. Conclusion	21

## **Partie II : Généralités sur l'Isolation dans les Transformateurs**

I.20. Introduction	23
I.21. Constitution générale des transformateurs de puissance	23
I.22. Isolation liquide de transformateurs de puissance	24
I.23. Huiles minérales Isolantes	25
I.24. Huiles inhibées	25
I.25. Rôle des huiles minérales	25
I.26. Les huiles synthétiques	26

I.27. Les esters synthétiques	26
I.28. Huiles silicones	26
I.29. Les huiles végétales ou esters naturels	27
I.30. Isolants liquides	27
I.31. Les propriétés des huiles	27
I.32. Paramètres influant sur la rigidité diélectrique de l'huile	28
I.33. Présentation Des Procèdes De Régénérations Des Huiles Isolantes Usagées	29
I.34. Isolation liquide	30
I.35. Les huiles minérales	30
I.36. Mécanisme de dégradation d'huile isolante	30
I.37. Procédés de régénération de l'huile usagée	32
A. Centrifugation d'huile usagée	32
B. Déshydratation d'huile usagée	33
C. Traitement d'huile usagée par adsorption	33
I.38. Conclusion	33

## **Chapitre II : Préparation et Caractérisation Des Argiles Modifiées**

II.1. Introduction	35
II.2. Matériaux et méthodes	36
II.3. Préparation et activation des matériaux argileux	36
A.1. Préparation des échantillons d'argile	37
A.2. Lavage avec l'eau distillée (sédimentation)	37
A.3. L'activation avec HCl	37
A.4. Saturation avec NaCl	38

II.4. Analyse chimique des argiles	39
II.5. Résultats d'analyse par microscopie à balayage électronique (MEB)	40
II.6. Analyse par Infrarouge	41
II.7. Conclusion	43

### **Chapitre III : Phénomène d'adsorption, étude cinétique**

III .1. Introduction	45
III.2. Origine d'huile minérale	45
III.3. Processus de régénération	45
III.4. Mesure d'acidité des huiles Minérales Isolantes	47
III.5. Couleur de l'huile de transformateur avant et après le processus de récupération	49
III.6. Régénération de l'huile usée par la Bauxite (Brésil)	50
III.7. Régénération de l'huile usée par L'Illite	52
III.8. Coulomètre Karl Fischer	56
III.9. La tension de claquage pour une huile	56
III.10. Méthode de dosage du soufre	57
III.11. Méthode d'analyse : La Spectrométrie à Emission Optique couplée à l'ICP (ICP-OES)	58
III.12. Caractéristiques de l'huile non usée, de l'huile usée et de celles après la régénération de l'huile usée avec différents adsorbants	59
III.13. Caractéristiques de l'huile non usée, de l'huile usée et de celles après la régénération de l'huile usée avec différents adsorbants	61
III .14. Adsorption cinétique d'huile minérale	65
III .14.1. Généralités	65
III .14.2. Isotherme de Langmuir	65

III.14.3. Isotherme de Freundlich	68
III.15. Conclusion	71
Conclusion générale	73
Référence bibliographique	76



# **Introduction générale**



# Introduction générale

---

## Introduction générale :

La consommation annuelle d'huile de transformateur dépasse 1,6 milliard de litres dans le monde. Ces huiles sont essentielles au bon fonctionnement des transformateurs de puissance, assurant une isolation thermique et fournissant des informations diagnostiques précieuses sur l'état des équipements. Cependant, leur décomposition progressive par oxydation produit des sous-produits nocifs qui altèrent la qualité de l'huile et l'isolation du transformateur. Il est donc essentiel de remplacer immédiatement l'huile usagée par de l'huile neuve ou recyclée afin de prolonger la durée de vie du transformateur, en raison de son impact environnemental et économique important.

La récupération des huiles usagées à l'aide de sorbants à grande surface spécifique est l'une des méthodes les plus efficaces pour la gestion, le traitement et la réduction des polluants des déchets.

L'argile activée est très efficace pour absorber les contaminants présents dans l'huile de transformateur usagée. Cette approche est non seulement économique, mais aussi plus respectueuse de l'environnement que d'autres technologies. (1)

Nous avons développé une argile produite localement, appelée illite, qui a été activée par un procédé thermique en deux étapes suivi d'un traitement acide à l'acide chlorhydrique. Ce traitement a permis d'obtenir une surface spécifique élevée et une distribution de surface optimale.

Les adsorbants qui se sont avérés très efficaces dans ce domaine comprennent l'argile bauxitique activée et l'argile illite activée. Ces deux types d'argiles sont riches en minéraux silicatés et leurs oxydes, et se caractérisent par de grandes surfaces spécifiques et une forte capacité à lier les molécules contaminants. L'efficacité de ces deux argiles dans les procédés d'adsorption varie en fonction de plusieurs facteurs, tels que la composition minérale, la porosité, le degré d'activation et le temps de contact. La cinétique d'adsorption joue un rôle essentiel dans la compréhension du mécanisme de transfert des contaminants du pétrole contaminé vers la surface de l'argile. Elle permet également d'étudier l'évolution de l'efficacité ou du rendement au fil du temps. Cela permet de déterminer le temps de contact optimal et les propriétés d'équilibre, contribuant ainsi à l'amélioration des performances du procédé et à la réduction des coûts.

Dans ce contexte, cette étude vise à comparer l'efficacité de l'argile bauxitique activée et de l'argile illite pour éliminer les impuretés du pétrole en suivant les courbes de cinétique d'adsorption et en identifiant le matériau le plus efficace en fonction de l'efficacité de purification et du taux d'équilibre.

Cette étude souligne l'importance d'explorer des adsorbants locaux et des méthodes de traitement innovantes pour une gestion plus durable et économique de l'huile de transformateur usagée.

# Introduction générale

---

Notre travail est donc divisé en trois chapitres :

**Chapitre I** : Nous avons présenté une synthèse bibliographique sur Deux partie :

**Partie I** : Généralités sur les argiles et leurs propriétés.

**Partie II** : Généralités sur l'Isolation dans les Transformateurs.

**Chapitre II** : Préparation Et Caractérisation Des Argiles Modifiées.

**Chapitre III** : Phénomène d'adsorption étude cinétique.

Enfin, Nous avons conclu ce mémoire avec une conclusion générale.



# **CHAPITRE I**

## **Rappel Bibliographique**





# **Partie I**

## Généralités sur les argiles et leurs propriétés



**I. Introduction :**

L'argile, matériau naturel présent dans les sols et les sédiments, est utilisée depuis la plus haute antiquité. Sa plasticité lui a permis de servir à la fabrication d'objets du quotidien, comme des récipients, mais aussi d'œuvres plus symboliques, telles que des statuettes de sorciers.

Depuis l'aube de l'humanité, l'argile a été une matière première essentielle. Sa malléabilité a rendu possible la création d'une grande variété d'objets, des ustensiles pratiques aux représentations artistiques ou rituelles.(2)

**I.1. Définition sur les argiles :**

Une roche sédimentaire constituée principalement de minéraux tels que les silicates d'alumine et/ou de magnésie, partiellement hydratés, sous forme de fines particules cristallisées. Appartenant à la famille des phyllosilicates, les argiles sont des aluminosilicates hydratés caractérisés par une structure en couches planes.

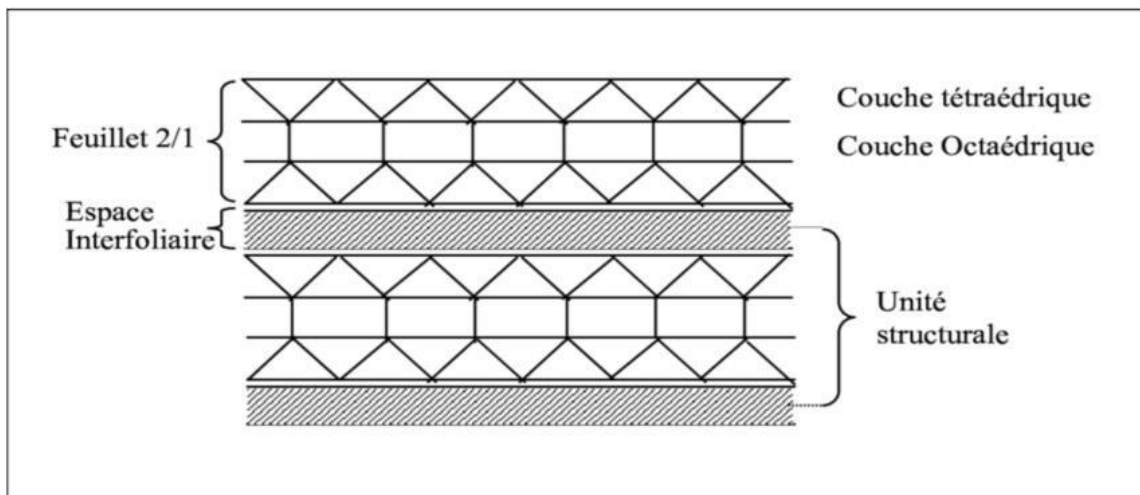
Ces particules, de taille inférieure à 2 micromètres, leur confèrent une surface spécifique élevée et des propriétés physico-chimiques particulières, notamment leur capacité à retenir l'eau et les ions.

On distingue deux types d'argiles :

- **Les argiles résiduelles**, qui se forment sur leur site d'origine par altération de surface ;
- **Les argiles transportées**, également appelées argiles sédimentaires, déplacées de leur lieu d'origine par l'érosion L'argile avant d'être déposées.

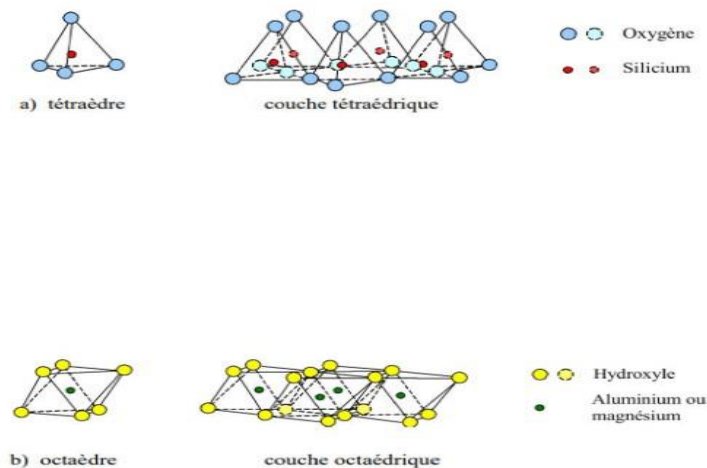
**I.2. Structure des Argiles :**

Les argiles se caractérisent principalement par une structure en feuillets, ces feuillets sont composés de couches tétraédriques et octaédriques, séparés par des espaces interfoliaires. Ces derniers peuvent être vides ou occupés par divers cations. L'ensemble feuillet-espace interfoliaire est appelé "unité structurale"



**Figure I.1 Schéma de la structure générale d'une argile**

La couche tétraédrique, désignée par  $T_e$ , est une structure composée de tétraèdres. Chaque tétraèdre est constitué d'un atome central (généralement du silicium) entouré de quatre atomes d'oxygène. Ces tétraèdres s'assemblent en partageant leurs sommets, formant ainsi un réseau où six tétraèdres délimitent une cavité hexagonale. L'atome central, typiquement  $Si^{4+}$ , peut être remplacé par de l'aluminium ( $Al^{3+}$ ) ou du fer ( $Fe^{3+}$ ). L'épaisseur de cette couche tétraédrique est de 4,6 Å.(3)



**Figure I.2 Représentation de la couche tétraédrique et octaédrique(3)**

### I .3. Minéraux Argileux :

Les minéraux argileux, des phyllosilicates d'aluminium hydratés, se présentent sous forme de particules très fines, de la taille du micromètre. Leur structure est caractérisée par un empilement de feuillets séparés par des espaces interfoliaires. L'unité structurale de ces minéraux est constituée de l'association d'un feuillet et de l'espace interfoliaire correspondant.

Chaque feuillet est formé de l'assemblage de deux unités de base : le tétraèdre de silice et l'octaèdre d'alumine (ou de magnésium).

L'agencement de ces feuillets élémentaires définit la structure de l'argile, avec quatre niveaux d'organisation :

- **Les couches** : ce sont des associations de plans d'atomes d'oxygène et/ou de groupements hydroxyde, formant des couches de tétraèdres ou d'octaèdres.
- **Les feuillets** : ils résultent de la combinaison de différentes couches.
- **L'espace interfoliaire** : il s'agit de l'espace vide entre deux feuillets de même structure, qui peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés).
- **Le cristal** : il est formé par l'empilement de plusieurs feuillets.(4-5)

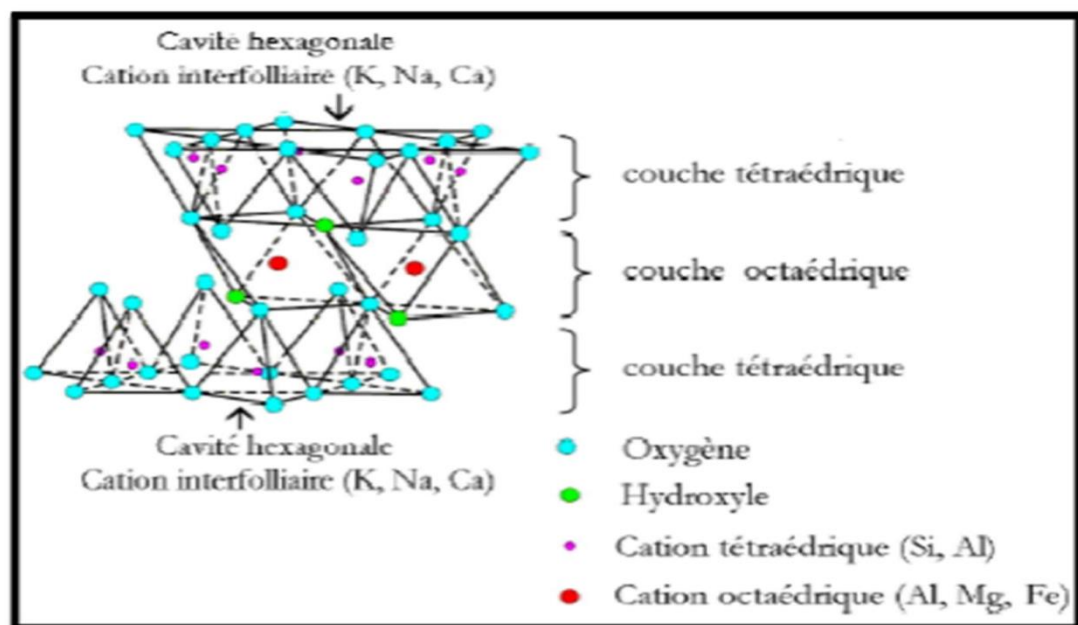
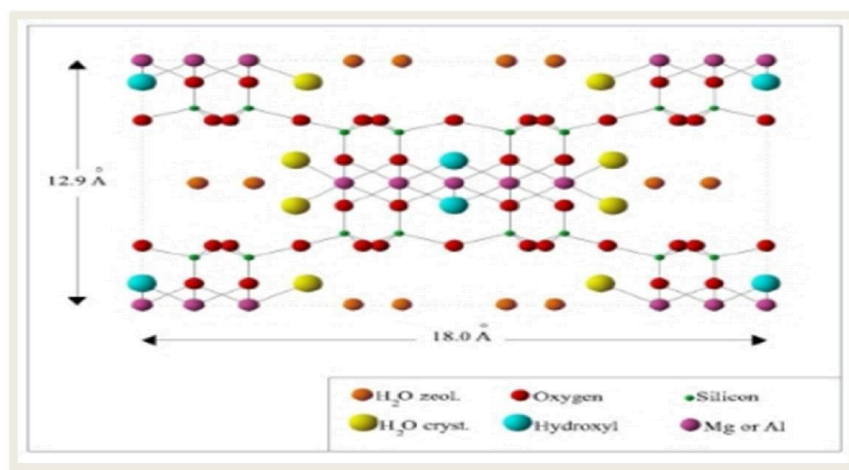


Figure I .3 Représentation schématique de l'empilement des feuillets

#### I.4. Classification des minéraux argileux :

La classification et la nomenclature des argiles sont établies en fonction de leur composition chimique et de leur structure. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Étude des Argiles (AIPEA) évolue en fonction des données structurales. Elle dépend de la manière dont les tétraèdres et les octaèdres, qui constituent les argiles, sont agencés(6) on distingue deux grandes familles de minéraux(7)

1) Les minéraux fibreux, caractérisés par une structure en fibres ou en feuillets rubanés (figure I.4), présentent souvent une composition magnésienne. Ces espèces, telles que les palygorskites (attapulgites) et les sépiolites, sont constituées de pseudo-feuillets où les espaces interfoliaires varient, présentant ainsi une alternance de feuillets différents (14-15)



**Figure I.4: Argiles fibreuses : Exemple de la palygorskite.**

2) Les minéraux phylliteux, caractérisés par une structure lamellaire, sont les plus répandus et les plus étudiés. Ces phyllosilicates sont formés par l'empilement de feuillets. Leur classification repose sur le mode d'association des couches structurales et le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (di- ou tri-octaédrique). Selon la séquence d'empilement des couches tétraédriques et octaédriques (14-15), on distingue quatre groupes principaux les minéraux de :

- type 1/1 (7 Å)

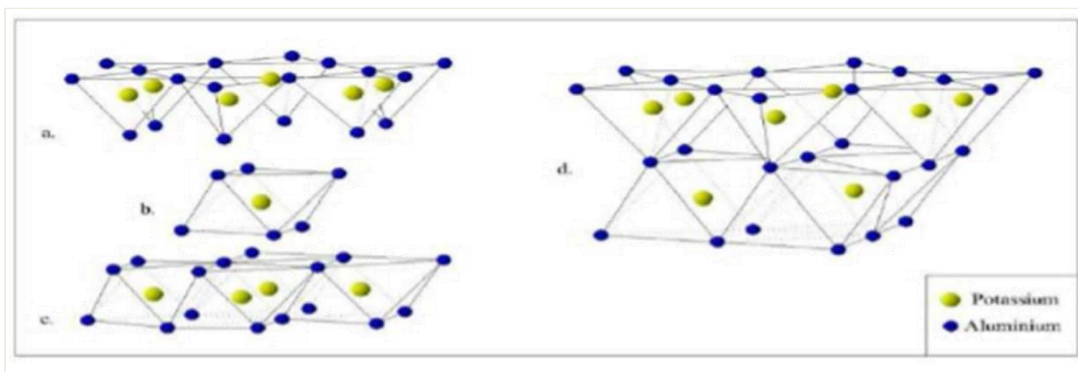
- type 2/1 (10-15 Å)
- type 2/1/1 (14 Å)
- les minéraux interstratifiés(8)

## I.5. Groupes des argiles :

### A. La kaolinite :

Le kaolin est un minéral argileux blanc, de formule chimique  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , appartenant à la famille des phyllosilicates. Son nom vient du chinois "Kaoling" (hautes collines). Il peut prendre des couleurs variées (jaune, orange, rouge, vert) en présence d'oxydes de fer (9) Ce minéral peut être hydraté ou non. La kaolinite dioctaédrique non hydratée a une distance basale qui oscille entre 7,1 et 7,4 Å (10)

Le feuillet élémentaire est composé d'une couche tétraédrique à cœur de silicium ( $\text{SiO}_4$ ) et une couche octaédrique à cœur d'aluminium  $\text{Al}(\text{OH})_6$ , la capacité d'échange d'ions est très faible de part une occupation totale des sites octaédriques ce qui limite également les possibilités de substitutions d'ions. Néanmoins, il reste une possibilité d'échange en sites tétraédriques entre  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ . Cette substitution provoque l'apparition d'un défaut de charge qui est rééquilibré par le logement d'un cation compensateur très fortement retenu, la surface spécifique est de l'ordre de  $40\text{m}^2/\text{g}$ (11)



**Figure I.5 :** Modèle structural de kaolinite : **a-** feuillet tétraédrique, **b-** octaèdre- les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe, ou Mg, **c-** feuillet octaédrique, **d-** modèle schématique de la couche de kaolinite

### A.1. Propriétés physico-chimiques de kaolin :

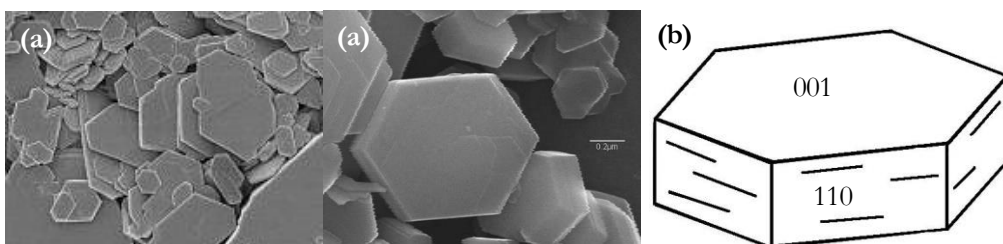
Le kaolin est un minéral qui se distingue par ses caractéristiques (8) hexagonales, son pH est neutre à basique, il possède un bon pouvoir couvrant et il est plastique, faiblement réfractaire et peu conducteur de chaleur et d'électricité(12)

### A.2. Utilisation du kaolin :

Grâce à sa structure particulière unique, le kaolin trouve des applications diverses et variées. Il est utilisé comme pigment pour améliorer la qualité du papier, comme charge renforçante dans la fabrication de caoutchoucs et de plastiques, et comme matière première pour la porcelaine. De plus, il peut servir de diluant, d'adsorbant ou de transporteur dans les domaines pharmaceutique, cosmétique, agricole et industriel (13)

### A.3. Morphologie :

La morphologie des cristaux est généralement assez régulière. Ceux-ci se présentent sous la forme de plaquette hexagonales (figure I.4.a), parfois allongées ou réduites à de simples losanges, délimitées par les faces basales (001) et les faces latérales (110), (110) et (020) (figure I.4.b). Les dimensions des cristaux varient sensiblement, leur diamètre est compris entre 0,04 et 5µm et leur épaisseur entre 10 et 200 nanomètres. Les faces latérales portent des groupes  $-\text{SiOH}$  ou  $-\text{AlOH}$ , susceptibles de dissociations amphotériques en fonction du pH du milieu.



**Figure I.6 : (a) Morphologie d'une kaolinite très bien cristallisée et (b) représentation d'une plaquette de kaolinite.**

### A.4. Halloysite :

L'halloysite, une variété hydratée de la kaolinite (également appelée endellite), doit son nom à Omalius d'Halloy, un géologue belge. Sa formule chimique est :  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$ . L'halloysite, caractérisée par un espacement réticulaire de 10 Å, peut perdre son eau par chauffage, ce qui réduit cet espacement à 7 Å. Cette déshydratation

transforme l'halloysite en méta-halloysite, une forme structurellement identique à la kaolinite (16)

## **B. Smectites :**

Les smectites sont des phyllosilicates de type T-O-T, c'est-à-dire qu'elles sont constituées de deux couches tétraédriques enserrant une couche octaédrique. L'épaisseur totale de ces feuillets, incluant l'espace interfeuille, est d'environ 14 Å(17). Ces minéraux, tels que la montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite(18), possèdent une charge négative de surface principalement due à des substitutions isomorphiques (remplacement de cations par d'autres de charge inférieure). Cette charge est compensée par des cations échangeables et est responsable de 80% de leur capacité d'échange cationique (CEC)(19)

### **B.1. Propriétés physico-chimiques de Smectites :**

Ces argiles présentent une capacité d'échange cationique élevée, ce qui leur permet d'attirer et de retenir des molécules d'eau dans les espaces entre leurs feuillets. Le degré d'hydratation est influencé par la nature des cations hydratés et l'humidité relative. La possibilité de gonflement des espaces interfoliaires, conséquence de l'absorption d'eau, est la propriété qui leur confère le terme d'argiles gonflantes(20)

#### **B.1.2. La montmorillonite :**

Parmi toutes les phyllosilicates existantes, la montmorillonite est l'une des plus répandue à la surface du globe et de ce fait également très utilisée. Elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France)(21) Les principaux gisements de bentonite en Algérie, d'importance économique, sont situés dans l'Oranie, à l'ouest du pays. On y trouve notamment la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara), avec des réserves estimées à un million de tonnes, et celle de Mostaganem (M'zila), qui compte deux millions de tonnes de réserves(22) La bentonite est principalement composée de montmorillonite, un phyllosilicate de type T-O-T Le feuillet élémentaire est structuré avec une couche d'alumine insérée entre deux couches de silice(23) La montmorillonite est un minéral dont les feuillets sont séparés par un espace interfoliaire d'environ 14 Å, une distance variable en fonction de la teneur en eau (9,8 Å après séchage à 110 °C). Les substitutions fréquentes d'aluminium par du magnésium entraînent une charge négative nette, compensée par des ions échangeables qui peuvent pénétrer dans la structure et

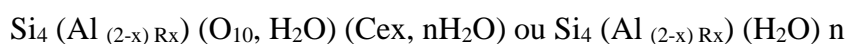
écarter les feuillets. Cette structure instable, sensible à l'eau, se présente sous forme de plaquettes de très petite taille et de forme irrégulière(24)

## B .2. Les bentonites:

### B .2. 1. Origine de la bentonite :

Ces roches argileuses, principalement composées de montmorillonite (plus de 75 %), sont appelées bentonite. Ce nom provient du gisement situé près de Fort Benton, dans le Wyoming (États-Unis). La montmorillonite, quant à elle, a été découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, en France, La bentonite est une argile principalement composée de montmorillonite, un minéral du groupe des smectites. Elle se caractérise par sa forte capacité de gonflement, c'est-à-dire sa capacité à absorber et à retenir d'importantes quantités de liquides, qu'il s'agisse d'eau ou de substances organiques. Les smectites, dont la montmorillonite fait partie, possèdent une structure en feuillets avec une distance réticulaire de 14 Å. Ces feuillets sont constitués de trois couches : deux couches tétraédriques et une couche octaédrique, dont l'agencement dépend de la position des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyle (OH). Les ions métalliques de petite taille, tels que  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , se logent dans les cavités formées par ces couches. Chimiquement, les bentonites sont des silicates d'alumine hydratés appartenant au groupe des montmorillonites.

Leur formule brute est :



où :

- R représente les ions métalliques tels que Mg, Fe, Mn, Zn et Ni.
- Ce désigne les cations échangeables, principalement Ca, Na et Mg (25)

### B .2.2. Structure de la bentonite :

La montmorillonite, de formule chimique  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$  (Figure.1.7), est le principal composant de la bentonite. C'est un phyllosilicate de type 2:1 (famille des smectites), caractérisé par une charge négative compensée par des cations échangeables ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{Na}^+$ ). Ces cations, situés principalement entre les couches de silicate, ne font pas partie intégrante de la structure et conservent une certaine mobilité.(26-27)

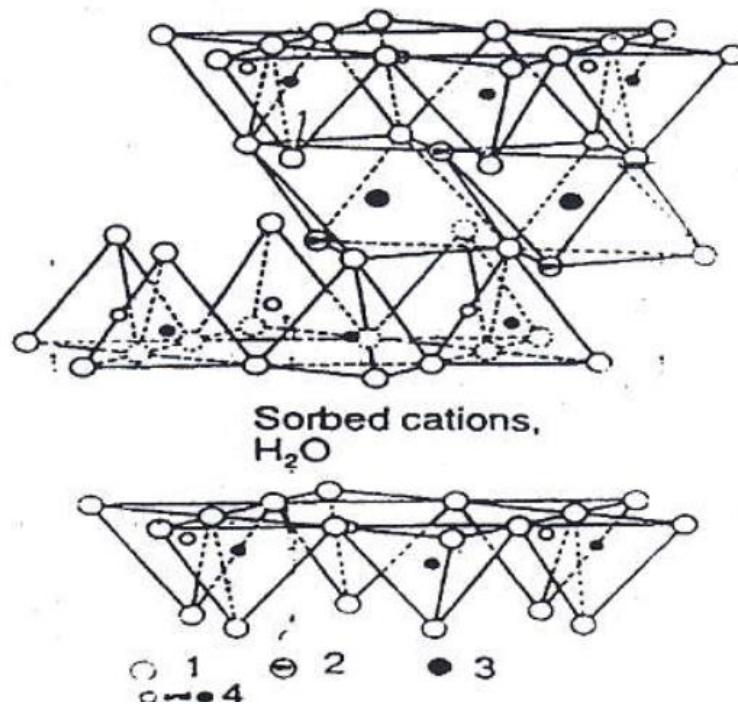


Figure .I.7 : Structure de la Mômorillonile

### B.2.3. Application de la bentonite :

La bentonite, argile industrielle de premier plan, doit son importance à la montmorillonite, son composant principal, qui lui confère une remarquable capacité d'absorption et de gonflement, exploitée dans de nombreux domaines(28) :

- Protection environnementale.
- Forage
- Les céramiques.
- Les peintures
- L'agroalimentaire.
- Décoloration des huiles.
- Raffinage du pétrole.
- Additif dans la fabrication du papier. Génie civil (additif dans le ciment)
- Traitement des eaux usé(29)

**C. Illite :**

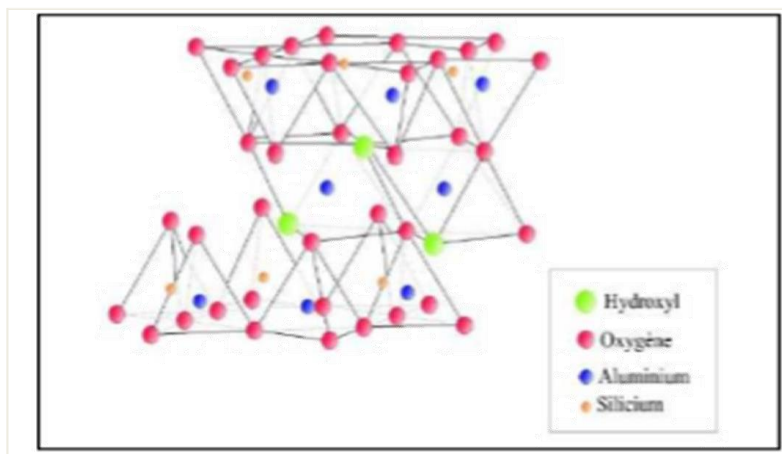
L'illite, comme la smectite, est un phyllosilicate de type T-O-T. Cependant, elle se distingue par une charge négative plus élevée au niveau de ses feuillets. Cette charge est compensée par des ions

potassium ( $K^+$ ) anhydres, situés entre les feuillets. La présence de ces ions potassium assure des liaisons fortes entre les feuillets, empêchant ainsi l'hydratation et l'expansion de la structure.

De plus, des substitutions isomorphes peuvent se produire dans le feuillet de silice, avec le remplacement partiel d'aluminium ( $Al^{3+}$ ) par du magnésium ( $Mg^{2+}$ ) ou du fer ( $Fe^{2+}$ ), ainsi que du silicium par de l'aluminium.

Les particules d'illite sont plates et de forme moins régulière que celles de la kaolinite. La principale différence avec les smectites réside dans la faible capacité d'échange des ions potassium, contrairement aux smectites où ces ions sont plus facilement échangeables.

Enfin, l'illite présente une capacité d'échange cationique faible, variant de 20 à 40 meq/100g.(30)



**Figure I.8 : Modèle structural de l'illite**

**I.6. Propriétés physico-chimiques des argiles :**

Les minéraux argileux présentent une diversité de propriétés physico-chimiques, notamment en termes d'absorption et d'adsorption. Cette variabilité influence leur capacité d'hydratation, qui diffère selon les familles argileuses, en fonction de leur aptitude à incorporer des molécules d'eau dans leur structure(31) Capables d'absorber jusqu'à 40 % de leur poids en liquide, les argiles possèdent des vertus nettoyantes remarquables. Elles peuvent ainsi retenir les impuretés et neutraliser les mauvaises odeurs (32) . Ces propriétés exceptionnelles sont le fruit de leur structure unique : une petite taille des particules, une structure en feuillets et une charge négative. Parmi leurs caractéristiques notables, on distingue :

**I.7. Capacité de gonflement :**

L'hydratation des montmorillonites entraîne un gonflement, c'est-à-dire une séparation des feuillets jusqu'à un équilibre interfoliaire dépendant de la pression. Cet écartement peut être important, atteignant 100 Å pour certaines montmorillonites sodiques à pression atmosphérique. La présence d'anions occupant presque toute la surface interfoliaire indique le caractère hydrophile de la montmorillonite, renforcé par la présence de cations compensateurs dans les galeries interfoliaires(33)

**I.8. Capacité d'échange cationique (CEC) :**

La capacité d'échange cationique (CEC) est influencée par le pH et est généralement mesurée à pH neutre, soit 7 (Centre National de la Recherche Scientifique, France, 2006). Cette capacité résulte des substitutions isomorphiques au sein de la structure argileuse : le remplacement d'aluminium par du magnésium ou du fer dans la couche octaédrique, et celui du silicium par de l'aluminium dans la couche tétraédrique. Ces substitutions créent un déficit de charge compensé par des cations(34)

**I.9. Propriétés colloïdales :**

Un colloïde est une suspension stable de particules dispersées dans un milieu, comme l'argile dans l'eau, formant une substance complexe. Cette propriété colloïdale, essentielle pour la purification des argiles, est due à la présence de charges négatives à la surface des particules d'argile, entraînant la formation d'une double couche d'ions hydrosolubles de charges opposées autour de chaque particule(35)

Les roches argileuses se caractérisent par leur fragilité, leur facilité à se rayer et à se casser. Leur couleur, variable selon leur composition minérale, est une autre propriété distinctive. De plus, elles sont transformables par cuisson, permettant la fabrication de céramiques (32)

### **I .10. Degré d'hydratation :**

L'hydratation des argiles varie considérablement selon leur famille. Certaines argiles ont la particularité d'intégrer des molécules d'eau dans leur structure, ce qui provoque un gonflement en modifiant la dimension des couches. Ces argiles sont dites "gonflantes" (36)

### **I .11. Charge des surfaces argileuses :**

Les argiles, en particulier celles du groupe des smectites, se distinguent par leur surface électrique non neutre. Cette charge résulte à la fois des substitutions isomorphiques au sein de leur structure et de l'influence de leur environnement, ce qui génère deux types de contributions distinctes : (37)

#### **A. Charge permanente**

- La charge permanente des argiles est principalement négative et se situe à la surface des feuillets.
- Elle est due aux substitutions isomorphiques, où des cations métalliques sont remplacés par d'autres de valence inférieure, créant un déficit de charge.
- Ce déficit est compensé par la présence de cations tels que  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$  ou  $\text{Mg}^+$ .

#### **B. Charge variable**

- La charge variable, située aux bords des feuillets, peut être positive ou négative et n'apparaît qu'en suspension.
- Elle dépend du pH de la solution : en milieu acide, la charge positive prédomine, tandis qu'en milieu basique, la charge négative est majoritaire.

#### **C. Capacité d'échange cationique (CEC)**

- La CEC mesure la capacité d'une argile à échanger des cations.
- Elle dépend à la fois de la charge permanente et de la charge variable.
- Elle correspond au nombre de cations monovalents pouvant remplacer les cations compensateurs ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^+$ ) pour neutraliser la charge électrique de 100 g d'argile calcinée, à pH 7.

- Elle s'exprime en milliéquivalents pour 100 g d'argile (meq/100g).(38)  
Pour les argiles contenant des cations échangeables comme la Na+-montmorillonite, la capacité d'échange cationique (CEC) est généralement considérée comme équivalente à la charge totale présente sur la surface.  
Le Tableau I.1 fournit les valeurs de CEC pour les principales familles d'argiles.(39)

**Tableau I.1: Capacité d'échange cationique des principales familles argileuses(39)**

Cation Exchange Capacities (meq/100g) of clay Minerals	
Smectites	80 - 150
Vermiculites	120 - 200
Illites	10 - 40
Kaolinite	1 - 10
Chlorite	< 10

## I .12 .La surface spécifique :

L'analyse de la surface spécifique des argiles repose principalement sur l'adsorption d'azote, une technique basée sur le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Cette méthode consiste à mesurer la quantité d'azote adsorbé par l'argile à la température d'ébullition de l'azote liquide, sous pression atmosphérique. Les données obtenues sont ensuite interprétées à l'aide du modèle BET pour déterminer la surface spécifique de l'échantillon .(40-41)

**Le tableau (I.2)** résume les valeurs standards caractéristiques des surfaces de quelques familles argileuses

Argile	Surface interne $m^2/g$	Surface externe $m^2/g$	La surface totale $m^2/g$
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30
Smectites	750	50	800
Chlorite	0	15	15
Vermiculite	750	1	751

**Tableau I.2 : Valeur de la surface spécifique de quelques familles d'argiles**

**I .13.Adsorption des argiles :**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de surface qui se manifeste par une modification de la concentration à l'interface entre deux phases non miscibles. Il est crucial de distinguer l'adsorption de l'absorption, un phénomène qui se produit en profondeur. Les interfaces peuvent être classées en cinq types, selon la nature des phases en contact : gaz/liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide et solide/solide. Pour chaque type d'interface, on distingue les cas où les phases sont pures de ceux où elles sont en mélange. Cette étude se concentrera sur les phénomènes d'adsorption à l'interface liquide/solide, c'est-à-dire l'adsorption de liquides (purs ou en mélange) par des solides, généralement considérés comme des phases pures.(42)

**I .14.Historique :**

Les phénomènes d'adsorption, initialement observés dans les liquides par Lowitz en 1785, ont trouvé leur première application industrielle dans la décoloration des sirops de canne à sucre.

L'utilisation du charbon de bois pour purifier l'eau a suivi en 1860. Au début du 20<sup>e</sup> siècle, les techniques d'adsorption se sont développées grâce aux avancées scientifiques, et leur efficacité a été démontrée lors de la Première Guerre mondiale, notamment pour la purification avec du charbon actif(43)

**I .15.Définition :**

L'adsorption, un phénomène d'interface entre un solide et un gaz ou un liquide, est étudiée ici spécifiquement dans le contexte solide/liquide, pertinent pour ce travail. Bien que ce phénomène soit universel, son exploitation repose sur l'utilisation de solides à porosité élevée.L'adsorbant est le support solide, l'adsorbat le composé fixé, et leur interaction implique des forces de nature physique et/ou chimique(44)

**I .16.Types d'adsorption :**

L'adsorption peut être de deux natures différentes :

**A . Adsorption chimique (ou chimisorption) :**

La chimisorption, ou adsorption chimique, est un processus généralement lent et irréversible, caractérisé par une haute spécificité et une importante variation d'énergie d'activation.

Elle résulte d'une modification profonde de la distribution des charges électroniques de l'adsorbat, impliquant des liaisons de même nature que celles des liaisons chimiques classiques. En raison de son énergie d'adsorption élevée (supérieure à 80 kJ/mol), la désorption est difficile. Contrairement à la physisorption, qui peut se produire en monocouches ou multicouches, la chimisorption est exclusivement monomoléculaire.

Enfin, l'adsorption, qu'elle soit chimique ou physique, est un phénomène exothermique, libérant de la chaleur et pouvant entraîner un échauffement du solide.

**B . Adsorption physique (ou physisorption) :**

Contrairement à la chimisorption, la physisorption se produit à basse température et implique la formation de multicouches, avec des chaleurs d'adsorption généralement inférieures à 20 kcal/mol (45-46).

Les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant sont de nature électrostatique, impliquant des forces dipolaires, des liaisons hydrogène ou des forces de Van der Waals. La physisorption est un processus rapide, réversible, qui ne modifie pas la structure des molécules adsorbées.

La distinction entre physisorption et chimisorption peut être délicate, car les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes peuvent se rapprocher de celles des chimisorptions faibles. Le tableau **I.3** présente une comparaison des deux types d'adsorption.(47)

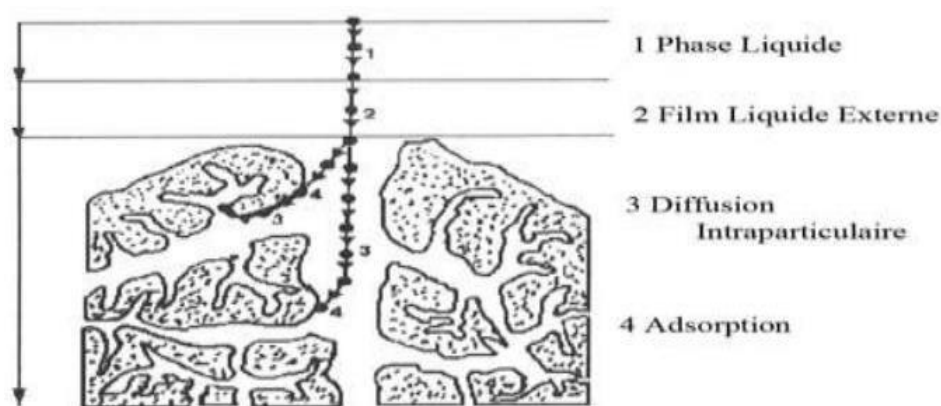
**Tableau I.3.:** les principales différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la Température	Très Lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 Kcal/mole	Supérieur à 10 Kcal/mole
Energies mises en jeu	Faibles	Elevées
Types de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

### I .17. Différentes étapes de l'adsorption :

De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes :

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite.
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe).
3. Diffusion dans le volume poreux.
4. Adsorption en surface.
5. Diffusion de l'adsorbat en surface.
6. Conduction thermique dans la particule d'adsorbant due à corrélation de la réaction.
7. Conduction thermique dans la couche limite puis dans le fluide (48)



**Figure I .9 Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux**

### **I.18. Facteurs influençant l'adsorption :**

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat est un phénomène complexe, influencé par de nombreux facteurs interdépendants. Parmi les principaux, on peut citer :

**Le pH :** Conformément à la règle de Traube, l'optimisation du pH est cruciale pour maximiser l'adsorption des polluants en solution aqueuse<sup>(49)</sup>.

**La température :** L'adsorption étant un processus exothermique, une diminution de la température favorise généralement son déroulement

**La concentration de l'adsorbat :** L'adsorption augmente avec la concentration de l'adsorbat, bien que cette augmentation ne soit pas linéaire.

**La polarité :** Une affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat est essentielle. Les adsorbants polaires tendent à adsorber les adsorbats polaires, et inversement.

**La dimension des pores de l'adsorbant :** Les pores doivent être suffisamment grands pour permettre l'accès des molécules de l'adsorbat.<sup>(50)</sup>

**La surface spécifique de l'adsorbant :** Une surface spécifique élevée augmente la capacité d'adsorption.<sup>(51)</sup>

**La nature de l'adsorbat :** Selon la règle de Lundenius, une faible solubilité de l'adsorbat dans le solvant favorise son adsorption.<sup>(49)</sup>

### **I .19. Conclusion :**

Les argiles, des matériaux naturels abondants et polyvalents, jouent un rôle essentiel dans de nombreux secteurs, notamment la régénération des huiles de transformateurs.

Leur structure poreuse et leur grande surface spécifique en font des adsorbants idéaux pour éliminer les contaminants des fluides industriels, comme les huiles usagées.

Le phénomène d'adsorption, c'est-à-dire la capacité d'un matériau à retenir des substances à sa surface, est directement influencée par les propriétés physico-chimiques des argiles. Ces propriétés incluent leur composition minéralogique, leur structure cristalline et leur surface spécifique. Une bonne compréhension de ces caractéristiques est fondamentale pour optimiser le processus d'adsorption et, par conséquent, améliorer l'efficacité de la régénération des huiles de transformateurs.

Les recherches sur les argiles activées ont donné des résultats très encourageants pour la récupération des huiles usées. Elles représentent une alternative à la fois économique et écologique aux méthodes de régénération conventionnelles. Il est cependant crucial de poursuivre les études pour mieux comprendre les mécanismes d'adsorption et ainsi développer des procédés encore plus efficaces et durables.

En somme, l'intégration réfléchie des argiles dans la régénération des huiles de transformateurs promet des avancées significatives en termes de durabilité environnementale et économique. Cette approche contribue activement à la préservation des ressources naturelles et à la réduction des déchets industriels.



**Partie II**

**Généralités sur l'Isolation dans les**

**Transformateurs.**



**I.20. Introduction :**

L'immersion des transformateurs de puissance dans l'huile assure une isolation électrique performante en imprégnant l'isolation cellulosique et permet une dissipation efficace de la chaleur produite par les composants actifs (noyau et bobinages) vers l'extérieur. Grâce à ses propriétés physico-chimiques favorables, sa compatibilité avec les isolants solides et son faible coût, l'huile minérale est le diélectrique privilégié pour ces transformateurs

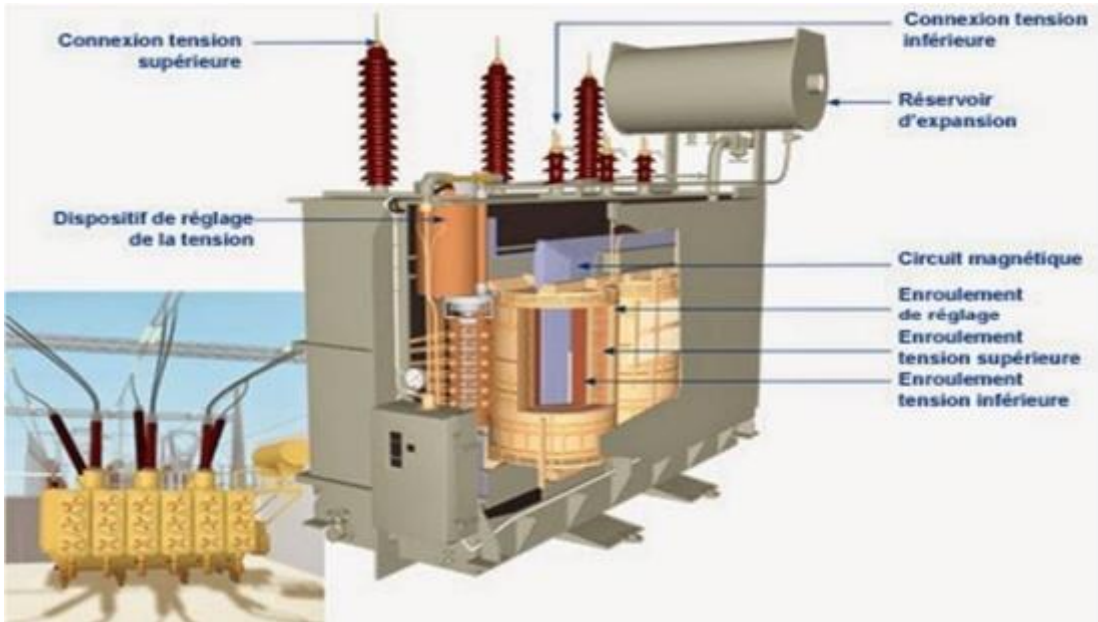
**I.21. Constitution générale des transformateurs de puissance :**

Les principaux composants fonctionnels d'un transformateur sont :

- **Les bornes de traversées (BT et HT) :** Caractérisées par leur isolation (OIP, résine limitée BT, RIP/ERIP dominant), elles permettent le transit de la puissance électrique.
- **La cuve :** Fabriquée en tôles d'acier, elle peut être à ailettes ou équipée de radiateurs amovibles et son étanchéité est rigoureusement contrôlée.
- **Le noyau magnétique :** Composé de tôles d'acier au silicium à grains orientés, son assemblage est crucial pour optimiser les performances du transformateur
- **Les enroulements :** Bobinés sur le noyau en diverses formes (feuillard, rond, méplat) de cuivre ou d'aluminium, avec des canaux de refroidissement internes. Leur conception dépend des contraintes électriques, thermiques et mécaniques.
- **Le conservateur d'huile :** Un réservoir permettant l'expansion de l'huile en fonction de la température, maintenant ainsi une pression stable et évitant le dénoyage des composants actifs.
- **Le changeur de prise (en charge ou hors charge) :** Un mécanisme pour ajuster le rapport de transformation et donc la tension du réseau.
- **L'armoire de commande :** Contenant les protections et les alarmes du transformateur.
- **Le fluide diélectrique :** L'huile (minérale, synthétique ou végétale) assurant l'isolation et le refroidissement.

- **Les isolants solides** : Papiers et cartons à base de fibres cellulosiques et/ou d'aramide pour l'isolation électrique.(50)

La figure II.10 présente une vue d'ensemble de ces principaux organes.



**Figure II.10 : coupe d'un transformateur de puissance**

## **I.22. Isolation liquide de transformateurs de puissance :**

Les liquides isolants imprègnent divers équipements électriques (transformateurs, réactances, condensateurs, etc.) pour améliorer leur diélectrique en remplaçant l'air et les gaz (leur rigidité diélectrique étant supérieure)(51). Souvent, ils contribuent également au refroidissement (comme dans les transformateurs), à l'extinction d'arcs (dans certains commutateurs et disjoncteurs), à la lubrification (sélectionneurs, pompes) et parfois à la résistance au feu (transformateurs de distribution). Néanmoins, leur utilisation peut présenter des risques de toxicité ou de pollution en cas de fuite ou d'incendie.(52)

## **I.23. Huiles minérales Isolantes :**

L'huile minérale, un liquide isolant dérivé du pétrole brut par des procédés spécifiques, est le diélectrique le plus courant dans l'industrie électrique (transformateurs BT/MT, appareils de coupure). Son succès repose sur ses bonnes propriétés isolantes et de refroidissement, sa compatibilité avec les isolants cellulosiques et son faible coût.(53)

## **I.24. Huiles inhibées :**

Pour stabiliser chimiquement les huiles isolantes, les fabricants y incorporent en faible quantité des antioxydants. Ces derniers neutralisent les agents oxydants, interrompant la réaction d'oxydation et prévenant ainsi la formation de composés acides et polaires qui dégraderaient l'huile. Bien qu'ils prolongent la durée de vie de l'huile, leur efficacité est limitée : une fois consommés, l'huile se dégrade à une vitesse similaire à celle d'une huile non traitée. Le DBPC et le DBP sont des inhibiteurs couramment utilisés. (54)

### **I.25. Rôle des huiles minérales :**

L'huile est utilisée comme isolation électrique seulement dans les régions où par conception les contraintes électriques sont relativement faibles. Dans un transformateur haute tension, l'huile minérale doit imprégner les papiers et les cartons qui ont été préalablement 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 y a lieu d'ajouter la fonction résistance incendie et lubrifiant pour certains appareils comportant des pièces mobiles .

### **I.26. Huiles synthétiques :**

Les huiles synthétiques sont employées lorsque les huiles minérales ne répondent pas aux exigences, notamment pour améliorer la résistance au feu (transformateurs) ou obtenir une meilleure stabilité thermique et des performances diélectriques supérieures (câbles et condensateurs). On distingue quatre types principaux de liquides synthétiques : les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures aliphatiques (polyoléfines), les esters synthétiques (esters de pentaérythritol,

phthalates) et les silicones. Ces liquides, également appelés ininflammables (point d'éclair  $> 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), sont privilégiés dans les transformateurs urbains pour la sécurité des personnes et des biens en cas d'incendie. (55)

**I.27. Esters synthétiques :**

Fondamentalement, les esters synthétiques peuvent être classés en 5 groupes :

- Les monoesters ;
- Les esters dicarboxyliques (di esters) ;
- Les esters du glycérol;
- Les polyolesters;
- Les esters complexes ;(56)

**I.28. Huiles silicones :**

Les silicones, ou polysiloxanes, sont des composés inorganiques avec une chaîne silicium-oxygène (-Si-O-Si-O-Si-O-) portant des groupes sur les atomes de silicium. La formule générale des huiles silicones est  $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-(\text{C}_2\text{H}_5\text{OSi})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ . Pour les transformateurs de puissance, on utilise des chaînes avec n variant de 40 à 50, ce qui assure une viscosité adéquate et un point de feu supérieur à 330 °C.(57)

**I.29. Huiles végétales ou esters naturels :**

Leur composition chimique est celle d'un triester provenant principalement de triglycérides.

La formule d'un ester est  $\text{R-COO-R'}$ . (56). Les huiles végétales ont fait partie des premiers liquides isolants utilisés pour la fabrication d'appareils électriques (57). Leur composition chimique est celle d'un triester provenant principalement de triglycérides. Elles sont obtenues par estérification d'un tri-alcool simple, avec trois acides gras. Elles sont peu toxiques et possèdent une excellente biodégradabilité. Elles ont une faible résistance à l'oxydation et à l'hydrolyse. Elles sont déjà utilisées dans les transformateurs de distribution et des études sont en cours en vue de leur utilisation dans les transformateurs de grande puissance.(58)

**I.30. Isolants liquides :**

Les isolants liquides se distinguent par leur capacité d'auto-régénération après un claquage et leur double fonction de refroidissement (par convection ou évaporation), grâce à leur bonne conductivité thermique. Ils sont employés seuls ou pour imprégner des isolants solides, comblant leurs espaces vides(59)

### **I.31. Propriétés des huiles :**

Le choix d'une huile isolante est déterminé à partir d'un nombre important de propriétés qu'on regroupe en trois catégories :

- propriétés électriques ;
- propriétés physiques ;
- propriétés chimiques

### **I.32. Paramètres influant sur la rigidité diélectrique de l'huile :**

La rigidité diélectrique est sensible à divers paramètres significatifs :

- a) **Paramètre géométrique** : La forme et l'espacement des électrodes jouent un rôle déterminant sur la rigidité. Différentes configurations d'électrodes, avec des distances variant de quelques millimètres à quelques centimètres (60), ont été employées pour étudier le claquage sous tension alternative à 50 Hz.
- b) **Température** : L'élévation de la température a un impact positif sur la tension de claquage, mais elle modifie également la solubilité de l'eau.
- c) **Teneur en eau** : L'humidité présente dans l'huile a un effet marqué sur ses caractéristiques diélectriques, entraînant une réduction notable de la rigidité diélectrique (61).

### **I.33. Présentation des procédés de régénérations des huiles isolantes usagées:**

Les huiles minérales sont historiquement employées dans les transformateurs pour leurs propriétés isolantes et leur capacité à dissiper efficacement la chaleur, tout en prévenant les arcs électriques. Pour remplir ces fonctions, elles doivent être chimiquement stables et non polaires. La viscosité, la chaleur spécifique et la

conductivité thermique sont également des facteurs clés pour évaluer leur aptitude au refroidissement. Ces huiles, qu'elles soient d'origine naturelle ou synthétique se dégradent avec le temps en raison de l'oxydation, des contraintes opérationnelles et de l'accumulation de sous-produits de dégradation des composants du transformateur. Cette altération compromet leurs propriétés isolantes, rendant leur traitement ou leur remplacement indispensable pour le bon fonctionnement de l'équipement.

L'huile minérale usagée représente une ressource importante, mais difficile à éliminer en raison de la présence de polluants. Face aux impératifs économiques, d'efficacité et de protection environnementale, la régénération et la réutilisation de ces huiles sont devenues une tendance majeure. Ce chapitre explorera et comparera diverses technologies de régénération afin de servir de référence utile pour prolonger la durée de vie de ces huiles dans les équipements électriques. Le recyclage et la régénération des huiles minérales usagées offrent des avantages considérables. Une fois débarrassée de l'humidité et des impuretés grâce à une régénération efficace, l'huile usagée conserve une valeur lubrifiante et un pouvoir calorifique, permettant sa réutilisation. L'avantage principal de la régénération des huiles minérales usagées pour en faire une base lubrifiante est la réduction de la dépendance aux produits pétroliers importés (62)

### **I.34. Isolation liquide :**

L'isolation liquide des transformateurs est principalement assurée par les huiles minérales, les huiles végétales et les huiles de synthèse. Les huiles minérales dominent le marché, couvrant 90 à 95 % des besoins en raison de leur faible coût (64) Ces huiles remplissent trois fonctions essentielles : elles évacuent la chaleur générée par les pertes (enroulements, circuit magnétique, isolants) vers les dispositifs de refroidissement (radiateurs externes), ralentissent la dégradation de l'isolation solide, et assurent l'isolation électrique. À cela s'ajoute une importante fonction de résistance à l'incendie.

### **I.35. huiles minérales :**

Les huiles minérales désignent des hydrocarbures de diverses familles, qui contiennent une petite proportion d'impuretés résiduelles comme l'oxygène, l'azote et le soufre. Elles proviennent presque exclusivement de la distillation du pétrole.

Ces substances, également appelées "distillats" à ce stade, nécessitent ensuite des opérations de raffinage. La complexité de ce processus dépend à la fois de l'origine du pétrole brut utilisé et des standards de qualité que l'on souhaite atteindre pour les produits finaux.(63)

### I.36. Mécanisme de dégradation d'huile isolante :

La dégradation de l'huile isolante débute dès que le transformateur est mis sous tension. Sous l'effet des contraintes électriques et thermiques, et en présence d'oxygène et des matériaux du noyau de la bobine, une série de réactions chimiques se produisent. Cette oxydation progressive génère des acides et des composés polaires, qui mènent à la formation de boues. Ces boues entravent le transfert de chaleur entre le noyau, la bobine, le réservoir et les radiateurs. La capacité du système à évacuer la chaleur est ainsi réduite, ce qui augmente la température de fonctionnement du transformateur et, par conséquent, accélère davantage la dégradation de l'huile (64). Cette dégradation oxydative est la principale cause de la perte des propriétés isolantes de l'huile, comme illustré à la figure.III.11.

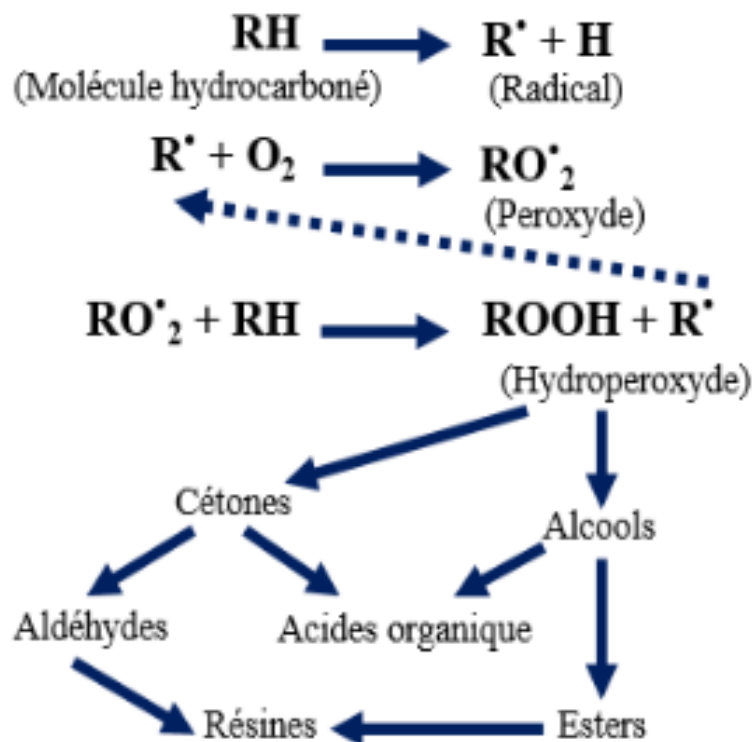


Figure.III.11.Mécanisme d'oxydation de l'huile minérale.

La dégradation de l'huile isolante, un processus complexe, débute par l'apparition d'un radical libre hydrocarboné ( $\text{R}^\bullet$ ), marquant la phase d'initiation. S'ensuit l'étape de

propagation, où ce radical réagit avec l'oxygène pour former un radical peroxy ( $RO_2\bullet$ ). Ce dernier interagit ensuite avec d'autres molécules d'hydrocarbures, générant de l'hydroperoxyde ( $ROOH$ ) et libérant un nouveau radical libre.

L'étape finale, la terminaison, est celle où les hydroperoxydes se décomposent en cétones et alcools. Cette réaction entraîne la formation d'acides organiques ou d'aldéhydes, et finalement la production de résines. Les acides organiques peuvent également former des esters, contribuant eux aussi à la création de résines.

Cette oxydation de l'huile a des conséquences néfastes : elle provoque la formation de dépôts (boues), un épaississement de l'huile, un laquage et une augmentation de son acidité (65\_66). Pour ralentir ce processus, des inhibiteurs de radicaux phénoliques synthétiques peuvent être ajoutés à l'huile. On parle alors d'inhibition, et les huiles ainsi traitées sont des huiles "inhibées". Si ces piègeurs de radicaux sont absents, l'huile est qualifiée de "non inhibée".

Cependant, même les huiles non inhibées bénéficient d'une inhibition naturelle grâce à des composés tels que les thiophènes et les sulfures organiques, résidus du processus de raffinage.

Alors qu'une huile non inhibée commence à s'oxyder dès le premier jour de fonctionnement, l'oxydation des huiles inhibées est significativement ralentie. Ce rythme plus lent perdure jusqu'à l'épuisement des inhibiteurs ; une fois cette étape atteinte, le processus d'oxydation s'accélère considérablement (66).

### **I.37.Procédés de régénération de l'huile usagée :**

Les prétraitements incluent la filtration, la décantation, la déshydratation et le déssenciment. Ensuite, une distillation sous vide sépare les différentes coupes d'huiles. Actuellement, un désasphaltage du résidu sous vide est effectué pour récupérer une fraction d'huile plus visqueuse. L'apparence des coupes d'huiles est améliorée par filtration sur terre activée ou par hydrogénation catalytique douce. L'huile régénérée obtenue peut parfois subir un raffinage supplémentaire (hydrogénation catalytique poussée ou extraction par solvant), équivalent à celui des huiles de raffinerie.

#### **A. Centrifugation d'huile usagée :**

Ce procédé vise à éliminer les particules solides et à réduire la teneur en eau de l'huile par filtration, centrifugation et séchage sous vide. Il est crucial de ne pas dépasser la température de début de distillation de l'huile aux pressions utilisées afin d'éviter la perte

des fractions légères. Si cette donnée est inconnue, il est recommandé de ne pas traiter l'huile au-delà de 70°C.

es centrifugeuses sont couramment utilisées pour éliminer efficacement l'eau libre de l'huile et pour traiter les impuretés solides fines. Le traitement physique par centrifugation s'effectue dans un bol séparateur, qui permet une séparation liquide-liquide et liquide-solide. Avec un débit de 900 à 1200 l/h et une vitesse de rotation de 5000 à 9000 tr/min, la force centrifuge joue un rôle clé : elle pousse les corps les plus lourds à se déposer sur des disques coniques. L'eau libre, étant plus dense que l'huile, est également séparée par cette force et s'évacue par une ouverture située sur le couvercle du séparateur.(67)

### **B. Déshydratation d'huile usagée :**

Le but de ce système est d'optimiser les propriétés diélectriques de l'huile isolante. Pour ce faire, il élimine l'humidité, les gaz et les particules contaminants dissous. Ce processus d'évaporation se déroule en deux étapes clés : la filtration des particules et un dégazage sous vide poussé. Ces actions combinées permettent de retirer l'eau, les gaz et les matières particulières dissoutes, garantissant ainsi une tenue diélectrique maximale pour l'huile.

### **C. Traitement d'huile usagée par adsorption :**

Une fois les huiles usagées centrifugées et déshydratées, un traitement de finition est indispensable. Celui-ci permet de corriger l'acidité élevée, d'éliminer les sous-produits d'oxydation et d'améliorer la couleur de l'huile. Ce traitement implique une adsorption : l'huile est mise en contact et mélangée en continu avec un adsorbant dans une colonne sous vide poussé, facilitant ainsi la filtration. Ce processus se déroule à 80°C, avec un rapport massique d'adsorbant d'environ 15% par rapport à l'huile pour chaque cycle de régénération, et un temps de contact de 10 minutes.(67)

### **I.38. Conclusion :**

La régénération des huiles est une solution efficace. Elle permet, d'une part, de réduire la consommation d'huiles neuves et, d'autre part, d'éviter le rejet de grandes quantités d'huiles usagées dans l'environnement. Divers procédés de régénération existent, basés sur des méthodes chimiques, physiques ou une combinaison des deux. La compréhension des mécanismes d'adsorption ou de rétention des substances par les solides est cruciale, et elle dépend avant tout de la connaissance des propriétés structurales et texturales des adsorbants utilisés. Parmi les plus courants figurent les

argiles (notamment les bentonites) et surtout le charbon actif, dont les propriétés adsorbantes et les capacités d'échange cationique sont bien établies. Bien que les matériaux adsorbants soient essentiels pour le traitement des huiles usagées, leur coût élevé privilégie l'utilisation d'adsorbants naturels.(68)



## **CHAPITRE II**

# **PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES ARGILES MODIFIÉES**



## II.1. Introduction :

Les huiles de transformateur sont vitales pour le bon fonctionnement des équipements électriques, car elles assurent l'isolation et le refroidissement. Cependant, avec le temps et la chaleur, elles se dégradent par oxydation, ce qui altère leurs performances et réduit la durée de vie des transformateurs. La régénération de ces huiles est donc cruciale pour prolonger leur utilisation et réduire les coûts de remplacement.

Parmi les diverses méthodes de régénération, les argiles activées représentent une solution prometteuse. Ces matériaux poreux ont une grande surface spécifique, ce qui les rend très efficaces pour adsorber les contaminants des huiles usagées. Cette approche est également économique et respectueuse de l'environnement.

Cette étude se concentre sur l'exploration du potentiel de l'illite(Adrar)activée pour la régénération des huiles de transformateur. Nous détaillerons leurs méthodes de préparation, incluant le traitement thermique et l'activation acide, ainsi que les paramètres clés influençant leur performance d'adsorption.

De plus, nous comparerons l'efficacité de nos argiles activées avec des adsorbants commerciaux courants bauxite « Brésil », pour la régénération des huiles de transformateur (62-63). Les résultats de cette recherche enrichiront notre compréhension des processus de régénération et aideront à identifier des solutions innovantes pour prolonger la durée de vie des équipements électriques.

## II.2. Matériaux et méthodes :

### II.2.1. Origine :

Les argiles utilisées dans nos expériences comprennent des argiles commerciales telles que la bauxite "Brésil", ainsi que argiles locales l'illite (Adrar):

### II.2.2. L'illite brute :

Le gisement est situé au Nord de la ville d'Adrar (Tililane), dans le côté droit de la route nationale N°6 en allant vers Bechar.



**Figure. II.1.** L'illite brute(Adrar)

## II.3. Préparation et activation des matériaux argileux :

### A. Purification de l'argile :

La purification de l'argile implique d'abord l'élimination des impuretés (comme le quartz et la calcite), puis le remplacement des cations échangeables par des cations de sodium. Ce processus permet également d'obtenir des fractions granulométriques précises, inférieures à 2 micromètres

### A.1. Préparation des échantillons d'argile :

L'échantillon argileux utilisé, est extrait du gisement sous forme des blocs, de couleur rouge brique pour l'illite, friable par temps sec et bourgeonnant en gonflant par temps humide. Après traitement mécanique, l'échantillon brut, est rendu en grains de diamètre inférieur ou égale à 0.2 mm.

### A.2. Lavage avec l'eau distillée (sédimentation) :

L'échantillon brut, qui provient du milieu naturel, renferme de ce fait des impuretés qui doivent être éliminées. La majeure partie de l'argile se trouvant dans la fraction inférieure à  $2\text{ }\mu\text{m}$ , la séparation se fait généralement par sédimentations successives à partir d'une suspension d'argile dispersée.

L'argile brute, de masse égale à 250g, est diluée dans quatre litres d'eau distillée sous agitation magnétique (250tr/min) pendant 24 heures à température ambiante. Après décantation, la partie surnageant est filtrée par centrifugeuse à 3000 tr/min pendant 10 min puis étuvée à  $105^{\circ}\text{C}$  pendant 24h. Le produit obtenu est broyé au mortier, tamisé et stocké.



Figure. II. 2. Lavage de L'illite brute avec l'eau distillée

### A.3. L'activation avec HCl :

100g d'argile séchée (obtenue après sédimentation) sont immergés dans 500ml de HCl 0.1M et mis sous agitation magnétique à température ambiante pendant 4

heures. L'argile est ensuite filtrée par centrifugeuse à 3000tr/min puis lavée à l'eau distillé jusqu'à la disparition des chlorures testés au nitrates d'argents  $\text{AgNO}_3$  (0.9M met on 50ml). L'argile est ensuite séchée à  $T=105^\circ\text{C}$  pendant 24h, broyée, tamisée et stockée.



**Figure. II. 3. Broyage de L'illite traité**

#### **A.4. Saturation avec NaCl :**

L'argile récupérée après lavage à  $\text{H}_2\text{O}_2$  est dispersée dans 500ml d'une solution de NaCl (0.5N), mis sous agitation magnétique et portés à  $70^\circ\text{C}$  durant 4 heures. Le mélange est filtré par centrifugeuse à 3000tr/min. L'opération est répétée trois fois pour atteindre la saturation. L'argile sodique ainsi préparée est lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures, testés par l' $\text{AgNO}_3$ , elle est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée.

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume. Dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores.

## II.4. Analyse chimique des argiles :

L'analyse chimique des argiles a été réalisée par fluorescence des rayons X à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS) à l'aide d'un appareil Bruker S2-Ranger équipé d'un détecteur EDS. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau.II.4.** Compositions chimiques des argiles

<b>Absorbant / Oxyde%</b>	<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>K<sub>2</sub>O</b>	<b>CaO</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>Mno</b>	<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>O</b>	<b>MgO</b>	<b>LOI</b>
<b>Bauxite (Brésil)</b>	92.5	2.75	–	–	–	0.33		3.99	0.03	0.05	6.32
<b>L'illite</b>	18.02	52.06	1.32	8.72	0.34	1.58	–	17.69	–	–	–

**LOI** : Los On Ignition (1000°C)=Perte de poids (1000°C).

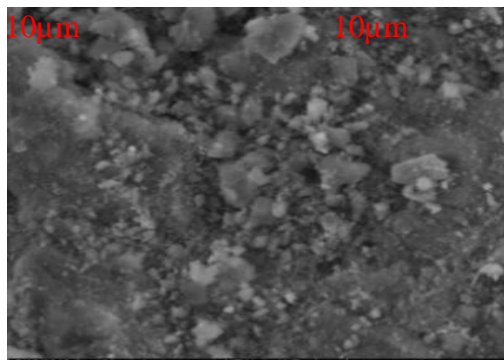
Les compositions chimiques de la bauxite brésilienne, ainsi que celles de L'illite quantifiées sous formes d'oxydes dans le tableau.II.4, présentent un taux élevé en silice et alumine dans la première tandis et ce qui permet de faire la différence de point de vue minéralogique.

On remarque notamment que l'argile illustré d'illite présente un taux assez élevé en fondants alcalins, précisément en K<sub>2</sub>O (8.72%) Ceci indique que cette argile illite dont la teneur en oxyde de fer est assez élevée, ce qui explique en partie la coloration rouge de l'argile que nous avons utilisé (17.69%).

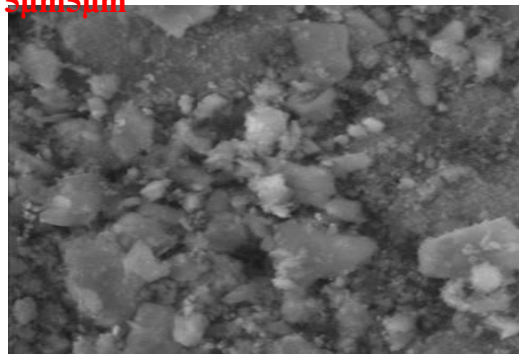
## II.5. Résultats d'analyse par microscopie à balayage électronique (MEB) :

L'analyse des images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) sont réaliser sur un appareil Hitachi S-2600N Conventionnel a permet de caractériser les propriétés et les structures des argiles telles que la Bauxite, L'Illite :

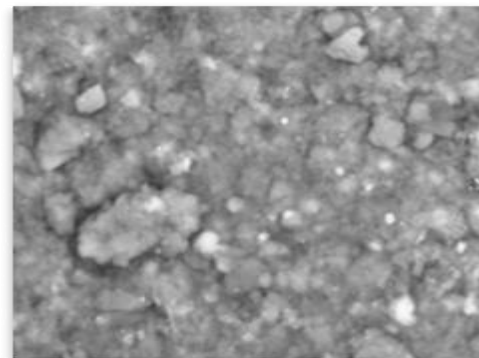
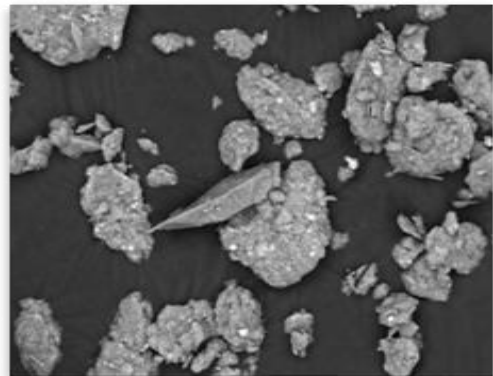
**Bauxite**



**5µm5µm**



**Illite**



**Figure .II. 4.** Résultats d'analyse par microscopie à balayage électronique (MEB)

L'analyse des images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) permet de caractériser les propriétés et les structures des argiles telles que la bauxite, l'illite,. La bauxite, principal minerai d'aluminium, présente des grains irréguliers et une texture rugueuse avec des pores. L'illite se distingue par des particules feuilletées et une structure compacte.

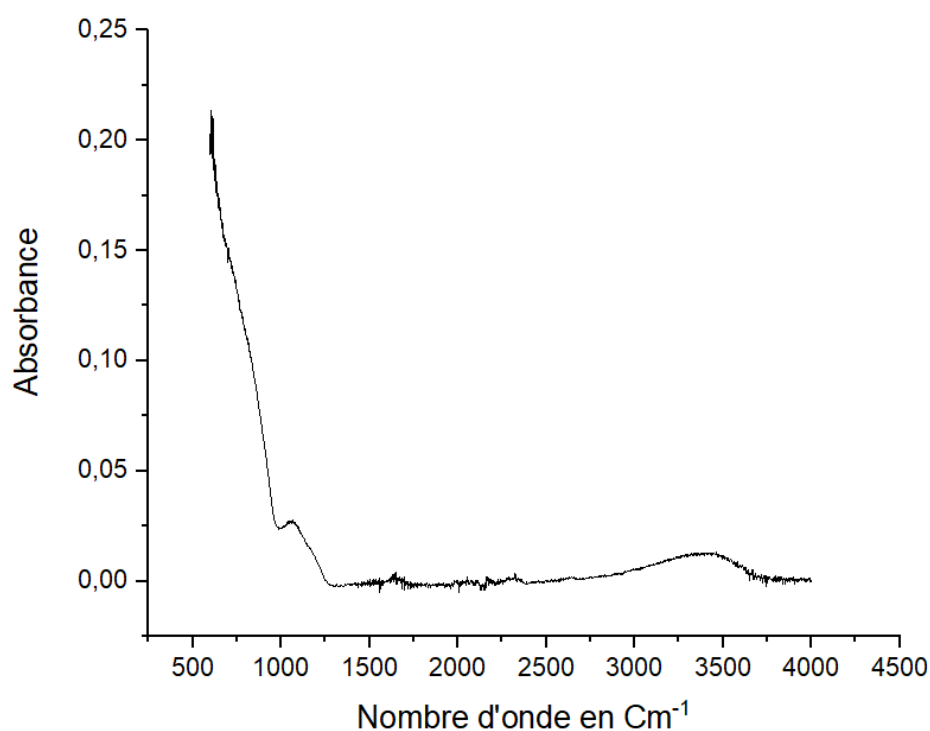
Les images MEB, variant selon le grossissement, le contraste et l'énergie des électrons, permettent d'identifier les minéraux, de caractériser les surfaces et de déterminer la pureté des échantillons.

Pour une interprétation plus détaillée et précise, il est essentiel de coupler les images MEB avec d'autres techniques analytiques comme la spectroscopie infrarouge (IR).

## II.6. Analyse par Infrarouge :

Les spectres infrarouges (IRTF) ont été obtenus en utilisant un spectromètre Perkin-Elmer Frontier couvrant la plage de longueurs d'onde de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Bandes caractéristiques de la phase argileuse :



**Figure. II. 5. Spectre Infra-rouge de l'argile de Bauxite Brésil**

L'image est un spectre infrarouge (IR) montrant l'absorbance en fonction du nombre d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$ ).

**Région à Haute Absorbance ( $500\text{ cm}^{-1}$  -  $1000\text{ cm}^{-1}$ ):** Il y a un pic d'absorbance significatif dans cette région, qui correspond souvent aux vibrations de déformation de certaines liaisons comme C-H, C-O, C-N.

**Région Moyenne ( $1000\text{ cm}^{-1}$  -  $2500\text{ cm}^{-1}$ ):** L'absorbance chute de manière significative après  $1000\text{ cm}^{-1}$  et reste faible jusqu'à environ  $2500\text{ cm}^{-1}$ . Cette région pourrait contenir des vibrations d'étirement des liaisons C-C, C-O, et C-N.

**Région à Haute Fréquence ( $3000\text{ cm}^{-1}$  -  $4000\text{ cm}^{-1}$ ):** Il y a une légère augmentation de l'absorbance autour de  $3000\text{ cm}^{-1}$ , ce qui peut indiquer des vibrations d'étirement des liaisons C-H, O-H ou N-H, typiques des composés organiques.

**$3000\text{ cm}^{-1}$  -  $3500\text{ cm}^{-1}$ :** Les pics dans cette région sont généralement dus aux vibrations d'étirement des liaisons O-H (alcool, phénol) et N-H (amines, amides). Une bande large autour de  $3200\text{ cm}^{-1}$  -  $3600\text{ cm}^{-1}$  pourrait indiquer la présence de groupes hydroxyle (O-H).

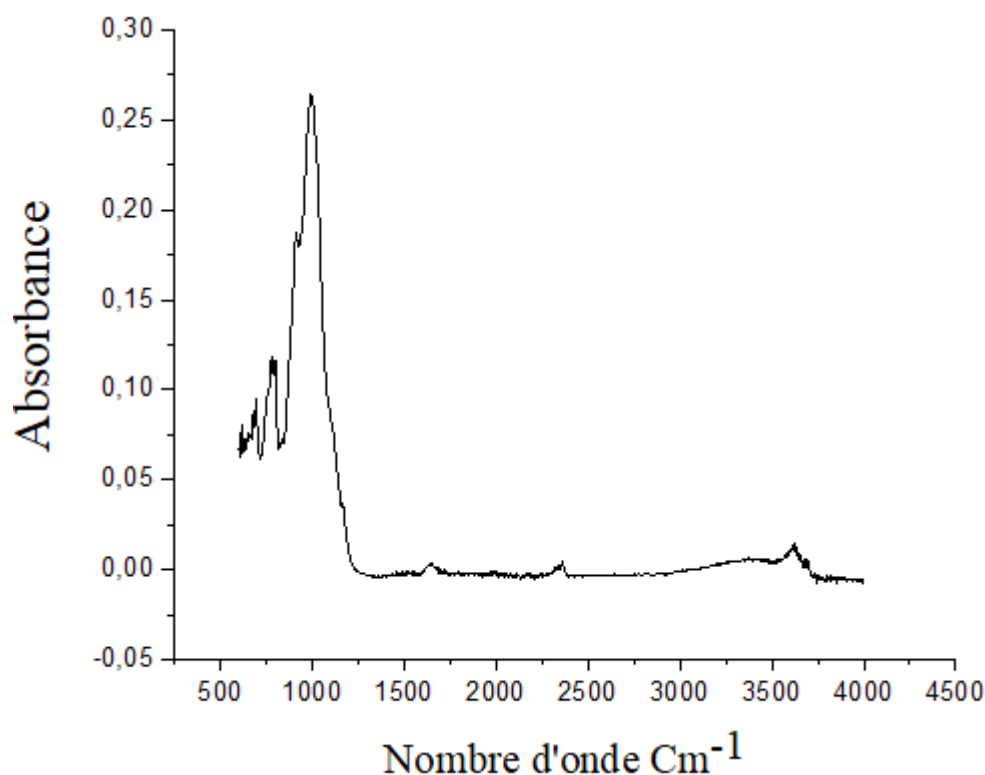


Figure. II.6. Spectre Infra-rouge de l'argile d'Illite

L'illite est une argile du groupe des phyllo silicate, avec une composition chimique complexe incluant des silicates d'aluminium, de potassium, et parfois de magnésium ou de fer (62). Les pics infrarouges entre 3600 et 3700  $\text{cm}^{-1}$  et autour de 3400  $\text{cm}^{-1}$  indiquent la présence de groupes hydroxyle (OH) dans sa structure. Des pics à environ 1650-2580  $\text{cm}^{-1}$  suggèrent la présence d'eau adsorbée, tandis que les pics entre 900 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  et vers 800  $\text{cm}^{-1}$  confirment la présence de silicates et aluminosilicates. Les pics entre 530 et 600  $\text{cm}^{-1}$  sont caractéristiques des vibrations de déformation des liaisons Al-O et Si-O.

## II.7. Conclusion :

La préparation et la caractérisation des argiles modifiées sont des étapes fondamentales pour créer des matériaux dotés de propriétés améliorées, parfaitement adaptées à un large éventail d'applications industrielles.

La modification des argiles, qu'elle soit chimique, thermique ou mécanique, vise à optimiser leurs performances en agissant sur leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques.

Parmi ces propriétés clés, on retrouve l'adsorption, la capacité d'échange cationique, la stabilité thermique et la surface spécifique.



**CHAPITRE III**

**PHÉNOMÈNE**  
**D'ADSORPTION, ÉTUDE**  
**CINÉTIQUE**



**III.1. Introduction :**

La régénération vise à restaurer les propriétés originales de l'huile en éliminant les contaminants par filtration, déshydratation et traitement chimique (pour neutraliser les acides et boues). Plutôt que de remplacer l'huile, la régénération offre des avantages économiques et environnementaux significatifs, tout en améliorant la fiabilité et la longévité des transformateurs. C'est donc une solution durable et efficace pour la maintenance des infrastructures électriques.

L'étude cinétique de l'adsorption permet de mieux comprendre les mécanismes d'interaction entre l'adsorbant et l'huile minérale, de déterminer la vitesse du processus et d'identifier le modèle cinétique le plus approprié (pseudo-premier ordre, pseudo-deuxième ordre, modèle d'Elovich, etc.). Ces informations sont essentielles pour l'optimisation du processus à l'échelle industrielle.

Cette étude se propose donc d'étudier la cinétique d'adsorption de l'huile minérale sur un matériau adsorbant donné, en vue d'évaluer son efficacité et de contribuer à la conception de systèmes de dépollution performants.

**III.2. Origine d'huile minérale :**

L'huile utilisée dans nos expériences est une huile minérale usagée provenant du processus de raffinage, fournie par la société Ninas, qui commercialise ses huiles en Suède.

**III.3. Processus de régénération :**

Après activation chimique et thermique de l'argile brute, nous avons régénéré/valorisé l'huile en éliminant les acides et les sous-produits de dégradation via une filtration gravimétrique à travers un milieu adsorbant, afin de restaurer ses propriétés initiales. Préalablement à son utilisation, l'huile subit une distillation sous vide (70°C, 1 mbar) pour en retirer l'eau et les gaz dissous (H<sub>2</sub>, méthane).

Avant



Après

**Figure.III.1. Huile minérale utilisée avant et après la filtration**

Nous mettons  $m=100\text{g}$  d'argile dans l'étuve à  $T= 100^{\circ}\text{C}$  pendant 2h (améliorant ses propriétés adsorbantes, en éliminant l'humidité et en stabilisant sa structure poreuse.). Après cette étape, nous avons mis une filtration sous vide à pression réduite (63). On prend un rapport de 1 :1 (100 g d'argile : 100 ml d'huile à analyser).

**Figure.III. 2. Protocole de filtration sous vide**

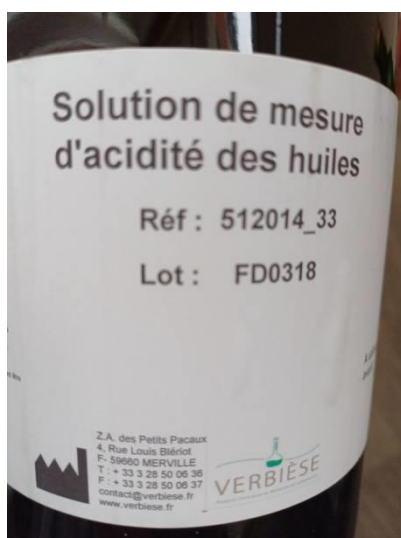
Après le premier passage, on effectue une analyse du nombre d'acidité totale (NAT) et on répète cette procédure jusqu'à l'obtention d'une couleur claire de l'huile qui est un indice de mesure de la qualité de notre l'huile et de notre traitement selon les normes ASTM 0.5-8 standard(70).

### III.4. Mesure d'acidité des huiles Minérales Isolantes :

La régénération de notre huile minérale usées par phénomène d'absorptions on utilisant des argiles qu'on a modifiées est basé par le faite d'éliminer les composés polaires, acides et soufrés présents dans ses huiles usées et qui se traduit par la diminution de nombre totale d'acidité (NAT) et par un changement de couleur. La mesure d'acidité est effectuée en deux étapes :

#### 1<sup>er</sup> étape : Mesure de l'acidité de la solution de mesure d'acidité :

La solution de mesure d'acidité des huiles se présente sous la forme d'une bouteille en verre brun d'un litre.



**Figure. III.3. Solution de mesure d'acidité**

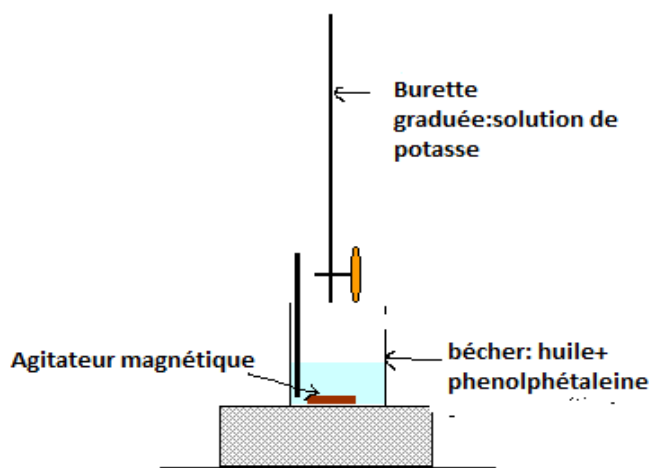
1. On Prépare une solution d'hydroxyde de potassium (KOH 0.1N). Cette solution est transversée dans une burette graduée.
2. On transfère 30 ml de la solution de mesure d'acidité (contenant un indicateur coloré) dans une éprouvette graduée.
3. On verse cette solution dans un bécher, en maintenant une agitation, ajoutez goutte à goutte la solution d'hydroxyde de potassium (0.1N) à l'aide d'une burette. On arrête l'ajout lorsque notre solution (bleu) vire au rouge.

4. Ensuite, en lisant la graduation de la burette, on détermine la quantité de solution d'hydroxyde de potassium ( $V_0$ ) utilisée, qui nous permet de calculer l'acidité de notre solution.

**2eme étapes :** mesure de l'acidité de l'échantillon d'huile :

On transfère ensuite ces 30 ml de solution d'indicateur dans un bécher. On ajoute ensuite 6 ml de l'huile à analyser dans le bécher contenant la solution d'indicateur.

1. Tout en agitant le bécher, dosez la solution avec la solution d'hydroxyde de potassium. On arrête le dosage lorsque la solution change de couleur, de bleu à rouge.
2. Ensuite, en lisant la graduation de la burette, on détermine la quantité de solution d'hydroxyde de potassium utilisée, ce qui nous donne la valeur de l'acidité de notre mélange (huile + indicateur), notée  $V_1$  (en ml).



**Figure. III. 4. Protocole de dosage d'huile**

Mesure de l'acidité d'huile:

$$\text{Acidité (mg (KOH)/g d'échantillon)} = V_1 \text{ (ml)} - V_0 \text{ (ml)}$$

$$m = C \cdot V \cdot M$$

ou

m : masse de KOH

C : concentration de KOH

















v : volume de KOH

M : masse molaire KOH

**NAT = masse de KOH /masse d'huile à analyser.**

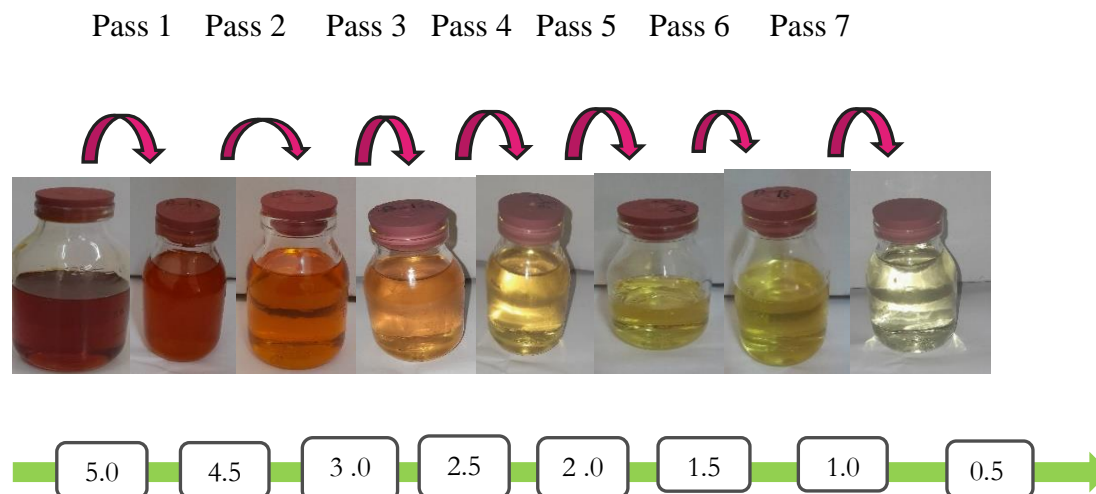
### III.5. Couleur de l'huile de transformateur avant et après le processus de récupération :

L'acidité des huiles est révélée par un changement de couleur, en désigne **NAT** (nombre d'acidité totale). En fonction de la couleur un code est attribuer selon des normes standard précisent indiquées par ASTM 0.5-8 (ISO 2049 :1996) (70). Ce code couleur est un indice sur la qualité de l'huile.

															
0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	7.5	8.0

**ASTM scale 0.5-8**

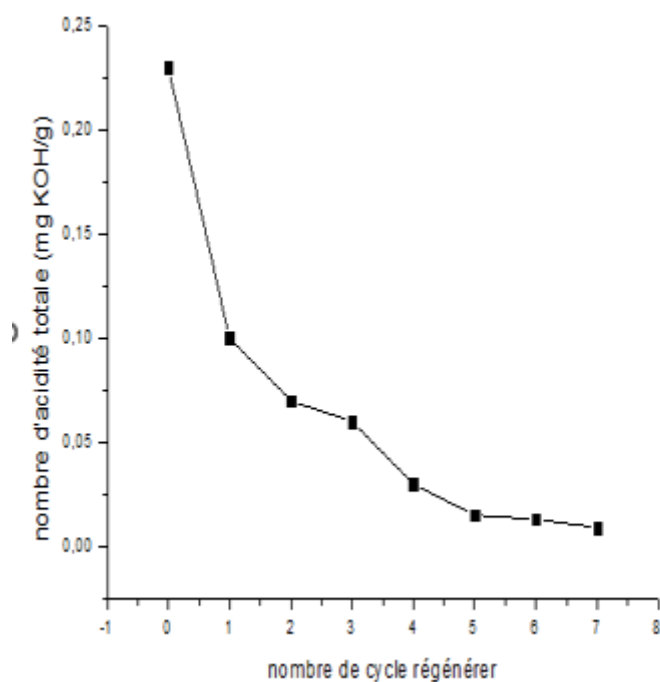
### III.6. Régénération de l'huile utilisée par la Bauxite (Brésil):



**Figure. III.5. Régénération de l'huile utilisée par la Bauxite (Brésil)**

**Tableau. III.5.** Variation de NAT de la bauxite (Brésil) en fonction de nombre de cycle régénérer

Nombre de cycle régénérer	Nombre d'acidité totale (mg KOH /g)
0	0.23
1 <sup>er</sup>	0.1
2 <sup>eme</sup>	0.07
3 <sup>eme</sup>	0.06
4 <sup>eme</sup>	0.03
5 <sup>eme</sup>	0.015
6 <sup>eme</sup>	0.013
7 <sup>eme</sup>	0.009



**Figure. III.6.** Variation de NAT en fonction de nombre de cycle régénérer de la bauxite (Brésil)

**Tableau. III. 5.** Variation de NAT de la bauxite (Brésil) en fonction de temps

Temps (min)	Nombre d'acidité totale (mg KOH /g)
0	0.23
22	0.1
29	0.07
32	0.06
44	0.03
52	0.015
60	0.013
64	0.009

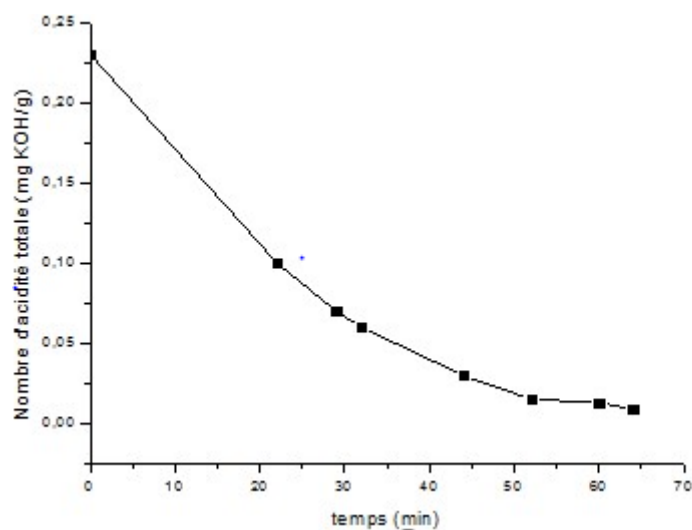


Figure. III.7. Variation de NAT en fonction de nombre de temps de la bauxite (Brésil)

### III.7. Régénération de l'huile utilisée par L'Illite:

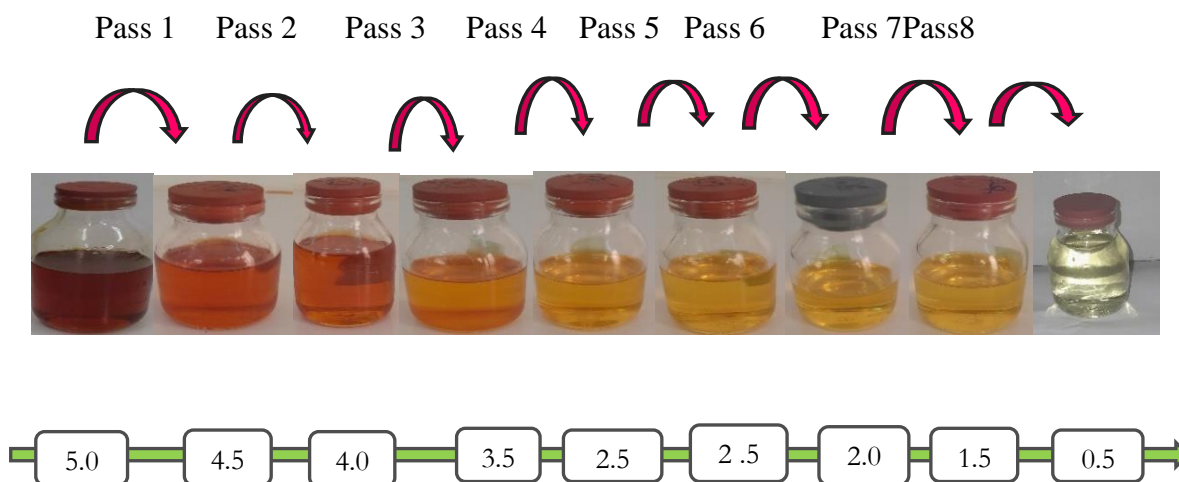


Figure. III.8. Régénération de l'huile utilisée par l'illite

Tableau. III.6. Variation de NAT de l'illite en fonction de nombre de cycle régénérer

Nombre de cycle régénérer	Nombre d'acidité totale (mg KOH/g)
0	0.23
1 <sup>er</sup>	0.09
2 <sup>eme</sup>	0.07
3 <sup>eme</sup>	0.06
4 <sup>eme</sup>	0.04
5 <sup>eme</sup>	0.02
6 <sup>eme</sup>	0.014
7 <sup>eme</sup>	0.01
8 <sup>eme</sup>	0.008

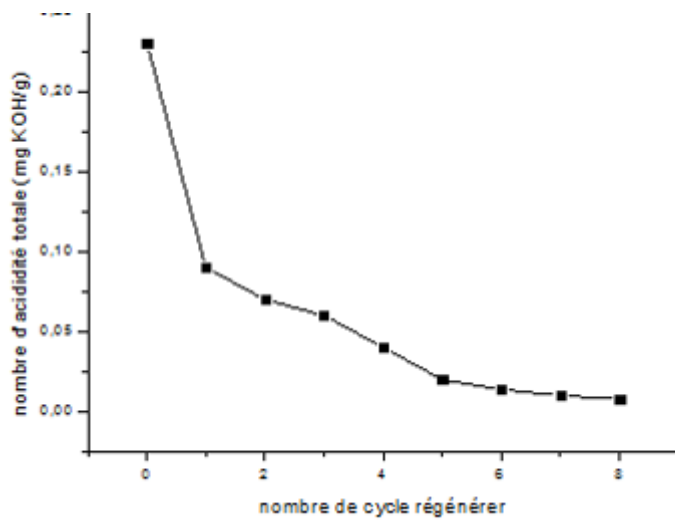
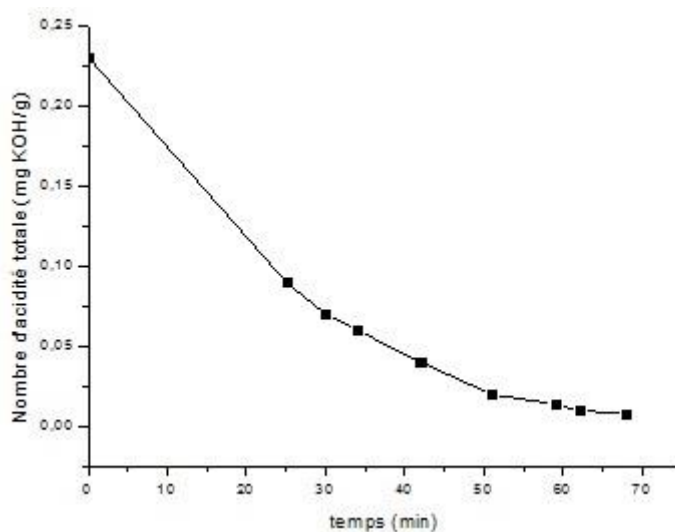


Figure. III.9. Variation de NAT en fonction de nombre de cycle régénérer de l'illite

**Tableau. III.7.** Variation de NAT de l'illite en fonction de temps

Temps(min)	Nombre d'acidité totale (mg KOH/g)
0	0.23
25	0.09
30	0.07
34	0.06
42	0.04
51	0.02
59	0.014
62	0.01
68	0.008

**Figure. III.10.** Variation de NAT de l'illite en fonction de Temps

La figure représente la variation de NAT en fonction du temps d'illite. On remarque que précède montre une différence entre l'argile locale, l'illite et la bauxite, quant au nombre d'exigences que chacune d'elles peut satisfaire jusqu'à saturation. En effet, la bauxite a subi 7 passages, contrairement à l'illite, qui en a subi 8. Ceci est dû à ses propriétés physiques et chimiques, qui influencent grandement son efficacité. On constate ainsi que la bauxite présente une structure cristalline compacte, contrairement à l'illite, qui présente une structure

lamellaire. Le tableau montre que la bauxite contient un pourcentage élevé d' $\text{Al}_2\text{O}_3$ , un composé qui a une plus grande capacité à capter les polluants, et que l'illite contient également du silicium, du potassium et de l'aluminium, ce qui contribue à capter les polluants du pétrole. (71)

**Tableau. III.8.** Etude comparatif de la variété de NAT en fonction de nombre de cycles pour de rapports différentes la bauxite et de illite de huile régénération

Nombre de cycle	NAT(mg KOH /g)			
	Bauxite (terre/huile) (1 / 5)	Bauxite (terre/huile) (1 / 2)	Illite (terre /huile) (1 / 5)	Illite (terre /huile) (1 / 2)
0	0.23	0.23	0.23	0.23
1	0.1	0.1	0.09	0.09
2	0.07	0.07	0.07	0.07
3	0.06	0.06	0.06	0.013
4	0.03	0.03	0.04	0.001
5	0.015	0.015	0.02	
6	0.013	0.009	0.014	
7	0 .009		0.01	
8			0 .008	

Le tableau (III.8)représenter en étude comparatif de la variété de NAT en fonction de nombre de cycles pour de rapports différentes la bauxite et de illite de huile régénération avec des rapport différents de le bauxite et illite on en utiliser le rapport différent (terre / huile ) différent le résultat en montrer que l'utilisation de (1/5)(terre/huile) n'existe nombre de cycles en grand en effet , il est clair que plus la quantité d'huile est importante, plus le nombre de passages est élevé .

### III.8. Coulomètre Karl Fischer :

De nombreuses substances, y compris les produits manufacturés, les solvants et les matières premières, nécessitent d'être testées pour leur teneur en eau. La méthode de Karl

Fischer est particulièrement répandue, avec environ 500 000 titrages de ce type effectués chaque jour dans le monde. Cette méthode, considérée comme universelle, repose sur des réactions chimiques couplées à une détection électrochimique. Les instruments utilisés pour ces dosages sont des potentiographes, également appelés titrimétries, équipés de coulomètre dotés d'une cellule à diaphragme.

Le titrage Karl Fischer est un moyen de mesurer la teneur en eau des échantillons. Les instruments modernes, comme l'AKF5000, utilisent le principe coulométrique, où l'eau dans l'échantillon est titrée électrochimiquement jusqu'à un point final prédéfini avec un léger excès d'iode libre. Cette méthode repose sur le fait que 1 mole d'eau réagit avec 1 mole d'iode, ce qui signifie que 1 milligramme d'eau est équivalent à 10,71 coulombs d'électricité. En combinant la technique coulométrique avec le titrage Karl Fischer, les titreur AKF5000 déterminent la teneur en eau de l'échantillon en mesurant la quantité de courant d'électrolyse nécessaire pour produire l'iodure requis. Cette méthode est absolue et ne nécessite pas de calibrage des réactifs(68).



Figure.III.11. Titreur Coulométrique Karl Fisher pour la mesure de la teneur en eau

### III.9. Tension de claquage pour une huile :

La tension de claquage pour une huile, également connue sous le nom de tension de rupture diélectrique, est une mesure de la résistance d'une huile isolante à la formation d'un arc électrique à travers elle sous l'application d'une tension électrique.

En d'autres termes, la tension de claquage d'une huile est la tension maximale qu'elle peut supporter avant qu'un arc électrique ne se forme à travers elle, provoquant une rupture diélectrique et potentiellement des dommages à l'équipement électrique où elle est utilisée.

Cette mesure est importante dans les applications où l'huile est utilisée comme isolant électrique, comme dans les transformateurs électriques. Une tension de claquage élevée indique une meilleure qualité d'isolation de l'huile et donc une plus grande sécurité et fiabilité des équipements électriques.

La tension de claquage dépend de divers facteurs, notamment la composition chimique de l'huile, sa pureté, sa viscosité, sa température, sa pression et d'autres conditions environnementales. Elle est généralement exprimée en kilovolts (kV) ou en volts (V) par unité

d'épaisseur d'échantillon ou par unité de distance entre les électrodes dans le dispositif de test (68)



**Figure.III.12. Appareil de mesure de la tension de claquage**

### **III.10. Méthode de dosage du soufre :**

### **III.11. Etude quantitative :**

Le dosage du soufre est réalisé par ICP/OES après dilution des échantillons dans un solvant adapté (Premisolv).

Une gamme d'étalonnage en soufre est réalisée à partir de standards de soufre en matrice huile (Constant).

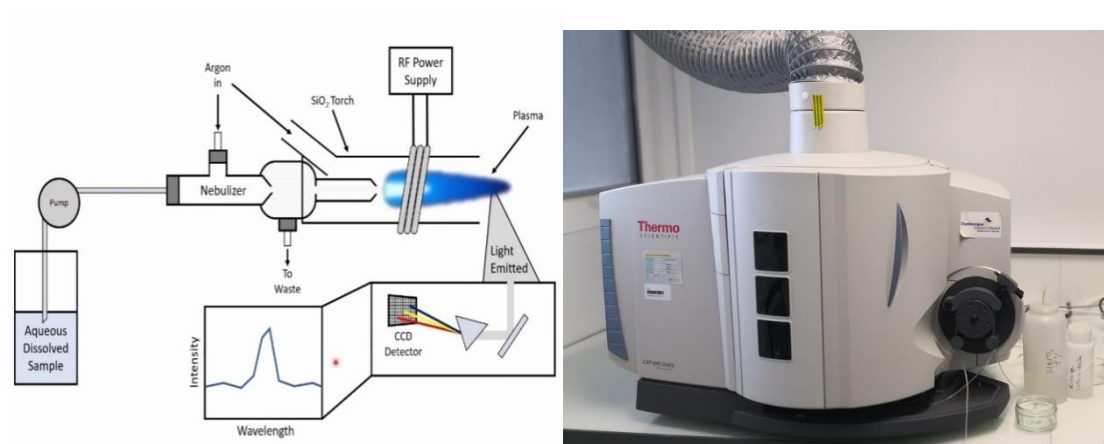
Toutes les préparations d'échantillons et de standard sont réalisées de manière à avoir une teneur constante en huile de 10% dans les préparations.

Un standard interne (Yttrium) est ajouté dans toutes les préparations pour palier à d'éventuelles différences de viscosité entre les échantillons et les standards. Trois longueurs d'onde différentes sont utilisées pour doser le soufre et les analyses ont été réalisées en triplicat.

### III.11. Méthode d'analyse :

#### La Spectrométrie à Emission Optique couplée à l'ICP (ICP-OES) :

Cette méthode repose sur l'excitation thermique des ions dans le plasma et l'analyse de la lumière émise par ces ions excités. Chaque élément émet des longueurs d'onde caractéristiques. Les longueurs d'onde sont alors séparées, identifiées et leurs intensités mesurées par un spectromètre. La concentration élémentaire est ensuite déterminée par confrontation à une calibration externe.



**Figure. III.13.** Spectrométrie à Emission Optique couplée à l'ICP (ICP-OES)

### III.12. Caractéristiques de l'huile non usée, de l'huile usée et de celles après la régénération de l'huile usée avec différents adsorbants:

Caractéristiques de l'huile minérale non utilisée (MO), de l'huile minérale usée (UMO) et de l'huile régénérée en utilisant la terre de Fuller différente (FT), avec un rapport FT/UMO = 1/1 :

(HMU- FT -IA) : Huile minérale usagée régénérée avec de la terre Algérienne Illite.

**Tableau. III.9.** Caractéristiques de l'huile non usée, de l'huile usée et de celles après la régénération de l'huile usée avec différents adsorbants

Test	Unités	Method standard	HM N	HMU	HMU -FT- BB	HMU -FT- IA
<b>Teneur eau</b>	PPM	IEC 60814	0	30	1	1
<b>Tension interfacial (TI)</b>	Dynes/cm	ASTM D971	40	< 12	35	35
<b>Facteur dissipation diélectrique (FDD) à 90 °C</b>	/	IEC 60247	0.002	0.01	0.006	0.005
<b>tension de claquage</b>	kV	IEC 60156	70-100	24	76	78
<b>Compose soufre</b>	PPM	IEC 62697-1	57	344	48	40

Le tableau.III. 9 présentes les résultats de différents tests effectués sur des échantillons d'huile de transformateur, avec différentes méthodes de traitement :

- Teneur en eau (PPM) : Mesure la quantité d'eau présente dans l'huile, exprimée en parties par million (PPM). La méthode standard IEC 60814 indique que pour une huile de transformateur non traitée (HM), la teneur en eau est de 0 PPM, alors que pour l'huile usée la teneur en eau est 30 PPM tandis que pour les différents matériaux de traitement (HMU, HMU-FT-BB, HMU-FT-IA), les valeurs enregistrées sont comprises entre 1 et 2 PPM.
- Tension interraciale (TI) (Dynes/cm) : Mesure la tension interraciale entre l'huile et l'eau, indiquant la capacité de l'huile à résister à l'humidité. Les résultats sont comparés à la norme ASTM D971, avec des valeurs idéales supérieures à 40 Dynes/cm. Les différentes méthodes de traitement présentent des résultats variant de 35 à 39 Dynes/cm.
- Facteur de dissipation diélectrique (FDD) à 90 °C : Mesure la capacité de l'huile à isoler électriquement, avec des valeurs idéales aussi proches que possible de zéro. Les normes IEC 60247 indiquent des valeurs spécifiques pour chaque méthode de traitement, allant de 0.005 à 0.007.

Tension de claquage (kV) : Indique la tension maximale à laquelle l'huile peut résister avant de se dégrader électriquement. La méthode standard IEC

- 60156 indiquent une plage idéale de 70 à 100 kV. Les résultats des différentes méthodes de traitement varient de 24 à 78 kV.
- Composé sulfuré (PPM) : Mesure la concentration de composés soufrés dans l'huile. Les normes IEC 62697-1 indiquent des valeurs spécifiques pour chaque méthode de traitement, allant de 40 à 50 PPM.

En résumé, ce tableau permet de comparer les performances des différentes méthodes de traitement des huiles de transformateur en fonction de plusieurs paramètres, tels que la teneur en eau, la tension interraciale, le facteur de dissipation diélectrique, la tension de claquage et la concentration en composés soufrés. Les résultats montrent qu'on a une élimination d'eau on observe une augmentation de la tension interraciale (TI), que la tension de claquage augmente on observe que les composés soufrés diminuent, c'est une relation de corrélation directe.

### **III.13. Adsorption cinétique d'huile minérale :**

**III.13.1.Mesure de l'efficacité de l'adsorption :**

La quantité de polluant adsorbée à l'instant t (temps de contact) par un matériau, notée  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), est obtenue par un bilan matière en utilisant l'équation (II-1) où  $C_i$  et  $C_t$  sont les concentrations initiales et finales en polluant dans la phase liquide (souvent exprimée en  $\text{mg L}^{-1}$ ),  $V$  le volume de la solution (l) et  $m$  la masse d'adsorbant utilisée dans (g).  $E$  (%) la capacité d'absorption

$$Q_e = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (\text{II-1})$$

$$E (\%) = \frac{100(C_i - C_t)}{C_i} \quad (\text{II-2})$$

**Tableau.III.10.** Variation de  $Q_e$  en fonction de **temps** de la bauxite (Brésil)

Temps (min)	$Q_e$ (mg/l)
0	0
22	585
29	720
32	765
44	900
52	967.5
60	976.5
64	994.5

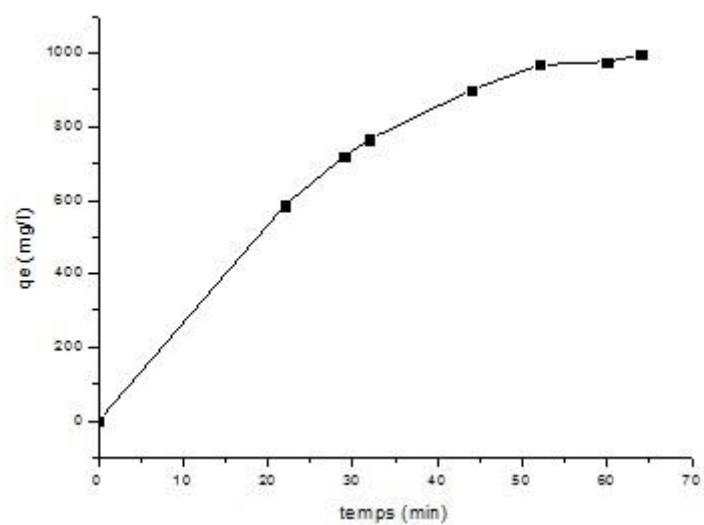
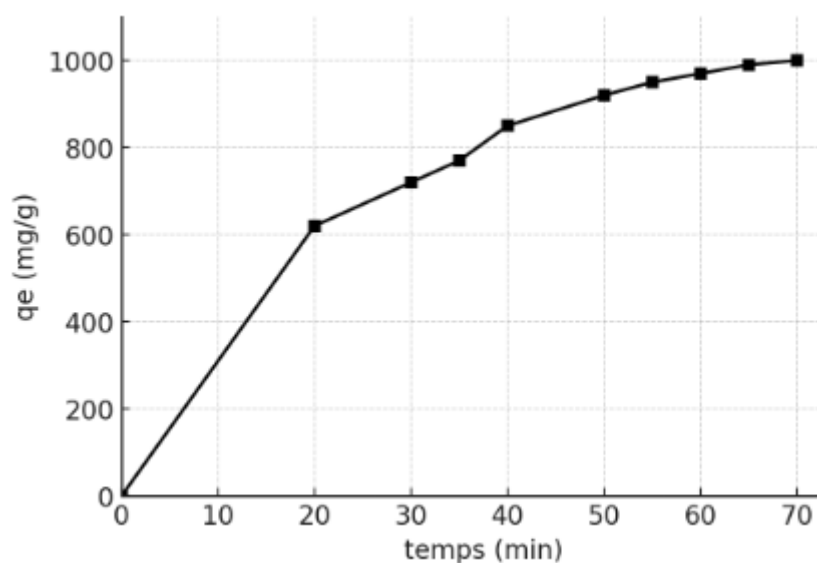


Figure. III.14. Variation de  $Q_e$  en fonction de nombre de temps de la bauxite (Brésil)

Tableau. III.11. variation de  $Q_e$  en fonction de temps de l'illite

Temps (min)	$Q_e$ (mg/l)
0	0
25	630
30	720
34	765
42	855
51	945
59	972
62	990
68	999

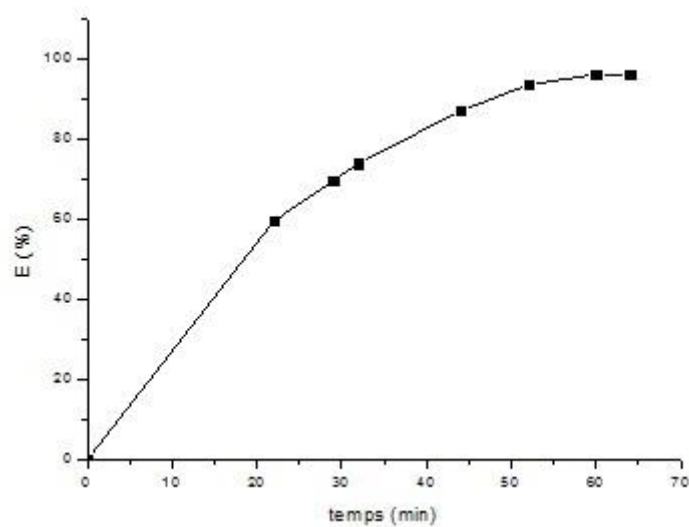


**Figure. III.15. Variation de  $q_e$  en fonction de temps de l'illite**

Nous constatons que l'absorption a augmenté rapidement au début de la quantité de polluant absorbé. Ceci est dû au fait que la surface argileuse est riche en sites, ce qui augmente fortement la quantité absorbée. Avec le temps, le nombre de sites disponibles a commencé à diminuer, la vitesse d'adsorption a diminué et l'augmentation de la quantité de polluants absorbés est devenue plus lente. Le processus a ensuite atteint un état d'équilibre dans les argiles bauxitiques et illites, et aucune variation de la quantité de polluant absorbé n'a eu lieu, malgré une adsorption continue égale au taux d'élimination de la surface. Cela indique que la saturation de l'illite est relativement proche de celle de la bauxite brésilienne.

**Tableau. III.12. Variation de E (%) en fonction de temps de la bauxite (Brésil)**

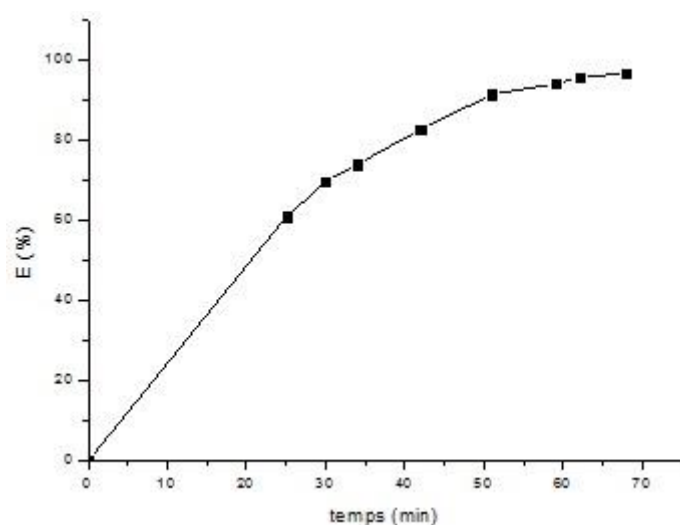
Temps (min)	E (%)
0	0
22	59.5
29	69.5
32	73.9
44	86.9
52	93.4
60	96
64	96.08



**Figure. III.16.** Variation de E (%) en fonction de nombre de temps de la bauxite (Brésil)

**Tableau. III.13.** Variation de E (%) en fonction de temps de l'illite

Temps (min)	E (%)
0	0
25	60.8
30	69.5
34	73.9
42	82.6
51	91.3
59	93.9
62	95.6
68	96.5



**Figure. III.17. Variation de E (%) en fonction de nombre de temps de l'illite**

Nous constatons que le rendement était bon tant pour l'argile illite que pour la bauxite, car il était initialement rapide. Ceci est dû à la richesse de la surface en sites actifs. Par la suite, il a diminué en raison du manque de réalité et de sa diminution, puis s'est stabilisé en raison de la saturation des sites. La saturation de l'illite était antérieure à celle de la bauxite, et son rendement était inférieur à celui de la bauxite.

### **III.14.Description des Isothermes d'adsorption :**

#### **III.14.1.Généralités :**

Plus simplement, ajuster les données expérimentales avec des équations d'isotherme est crucial pour l'analyse des données d'adsorption. Il est essentiel de corréliser ces données d'équilibre avec des équations empiriques ou théoriques pour simuler efficacement les systèmes d'adsorption. Parmi les modèles existants, ceux de Langmuir et Freundlich sont très populaires car ils peuvent être facilement linéarisés et analysés avec la méthode des moindres carrés.

#### **III.14.2.Isotherme de Langmuir :**

Langmuir, considérant les hypothèses suivantes, une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalents, propose dans le cas d'une adsorption monomoléculaire, la formule générale suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m}$$

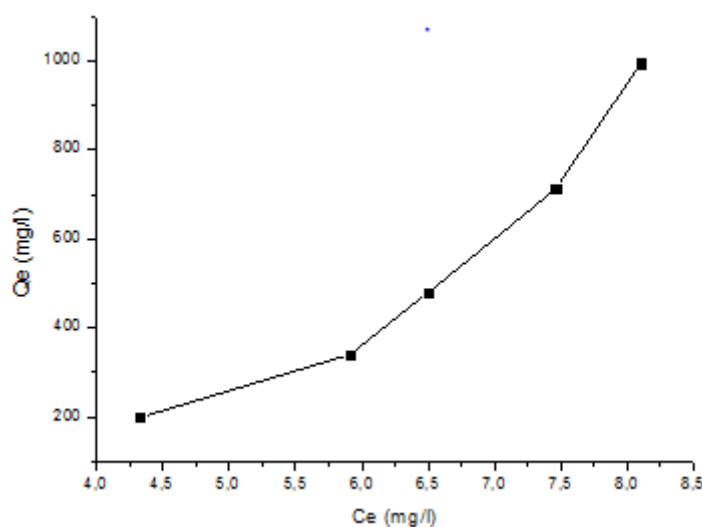
$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).  $q_m$  : quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g)

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L)

$K_L$  : constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg)

**Tableau III.14.** Variation de  $Q_e$  en fonction de  $C_e$  de la bauxite (Brésil)

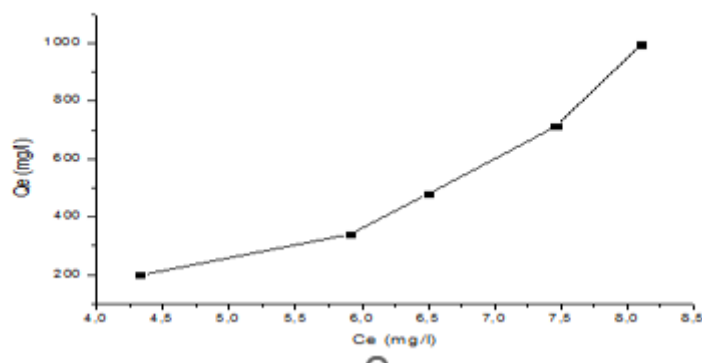
$Q_e$ (mg /L)	$C_e$ (mg/L)
0	0
198.35	4.33
340.45	5.91
479.75	6.5
712.7	7.46
994.5	8.1



**Figure. III.18.** Variation de  $Q_e$  en fonction de  $C_e$  de la bauxite (Brésil)

**Tableau. III.15.** Variation de  $Q_e$  en fonction de  $C_e$  de l'illite

$Q_e$ (mg/l)	$C_e$ (mg/l)
0	0
193	5.4
335.35	6.93
472	8
607.25	8.55
990	9

**Figure. III.19.** Variation de  $q_e$  en fonction de  $C_e$  de l'illite

Après avoir tracé la courbe  $q_e$  (concentration d'impuretés résiduelles en termes de  $q_e$ ) (quantité d'impuretés adsorbées sur l'argile), au début, lorsque  $q_e$  est faible,  $C_e$  l'est également en raison d'une efficacité d'adsorption élevée. Lorsque  $q_e$  augmente progressivement,  $C_e$  augmente car les sites d'adsorption sont remplis et la capacité de l'argile à capturer davantage d'impuretés diminue. Au final, le système approche la saturation à  $q_{\max}$ . Cela montre un spectre dans lequel la surface de l'argile se remplit progressivement d'impuretés. Dans ce contexte, l'argile bauxitique semble presque supérieure à l'argile illite pour l'adsorption des impuretés pétrolières.

**III.14.3.Isotherme de Freundlich :**

Freundlich considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme:

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n_f} \text{ Avec } \ln q_e = \ln k_f + 1/n_f \ln C_e$$

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).  $C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L)

$K_f$  : constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g)

$n$ : constante tenant compte de l'intensité d'adsorption Les valeurs de  $n > 1$ , indiquent une adsorption favorable, des valeurs de  $n < 1$  révèlent une faible adsorption.

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_f$ .

**Tableau. III.16.** Variation de  $\ln q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  de la bauxite (Brésil)

$\ln q_e$ (mg/l)	$\ln C_e$ (mg/l)
0	0
5.29	1.46
5.83	1.77
6.17	1.80
6.56	2.00
6.90	2.09

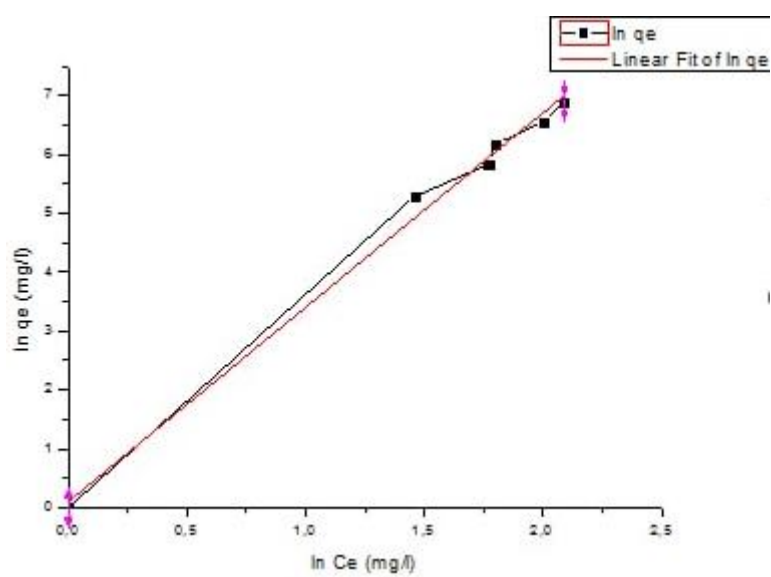
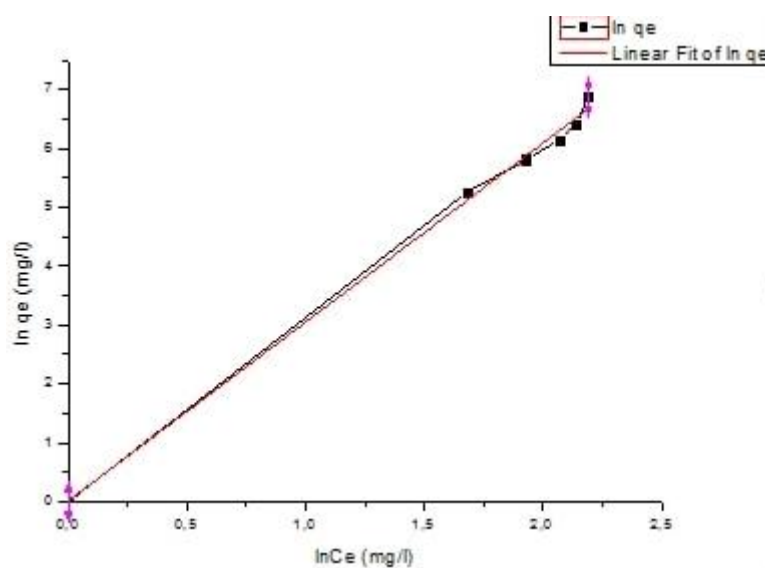


Figure. III.20. Variation de Ln Ce en fonction de Lnqe de la bauxite (Brésil)

Tableau. III.17. Variation de Lnqe en fonction de Ln Ce del'illite

Ln qe (mg /l)	Ln Ce (mg/l)
0	0
5.26	1.68
5.81	1.93
6.15	2.07
6.40	2.14
6.89	2.19



**Figure. III.21. Variation de Ln Ce en fonction de Ln qe de l'illite**

La courbe de Freundlich donne une idée du degré d'homogénéité ou d'hétérogénéité de la surface de l'argile dans le processus d'adsorption des impuretés, puisque  $n$  est supérieur à 1, soit ( $n=3,6$ ) pour l'argile bauxitique et ( $n=3,3$ ) pour l'argile illite, ce qui indique, avec  $K_f$  il représente la capacité d'absorption superficielle du matériau, alors sa valeur contribue à absorber davantage de polluants, pour l'argile bauxitique (0.31) et  $k_f$  pour l'argile illite (0.39), donc l'argile illite est plus absorbante que la bauxite.

### III.17. Conclusion :

En conclusion, La régénération des huiles de transformateurs est une étape cruciale pour maintenir la fiabilité et la performance des équipements électriques. Le processus que nous avons mis en œuvre a donné d'excellents résultats avec toutes les argiles testées.

Les résultats obtenus démontrent que l'utilisation d'argiles comme adsorbants dans la régénération des huiles permet d'éliminer efficacement les produits d'oxydation responsables du vieillissement de l'huile. Pour évaluer et comparer les caractéristiques des huiles traitées, nous avons utilisé plusieurs techniques, notamment la mesure de la teneur en eau, des composés sulfurés et de la tension de claquage. Ces analyses ont clairement montré que les argiles nettoient l'huile en profondeur, restaurant ainsi sa couleur et ses performances initiales.

Parmi les argiles l'illite s'est révélée être un excellent candidat pour le traitement des huiles contaminées, confirmant son potentiel dans ce domaine.



# **Conclusion générale**



## Conclusion générale

---

### Conclusion générale :

La plupart des transformateurs de puissance dans le monde sont remplis de fluides isolants. Ces fluides assurent l'isolation électrique et le transfert de chaleur.

L'huile minérale est le liquide le plus couramment utilisé dans les transformateurs de puissance et se dégrade après une certaine période d'utilisation.

La détérioration des matériaux au fil du temps est appelée vieillissement. Cette dégradation entraîne une diminution de leurs propriétés due à la formation de contaminants tels que des acides, des composés polaires et des composés soufrés.

Nos travaux visent à restaurer chimiquement les propriétés physiques et chimiques des huiles usagées. Par adsorption, nous utilisons l'argile comme adsorbant dans notre traitement.

Les types d'argile que nous utilisons sont : (AB), bauxite activée brésilienne (MAA) et illite activée algérienne (IAA).

Cette recherche a montré que l'activation de l'argile illite améliore ses propriétés d'adsorption, augmentant ainsi son efficacité à éliminer les impuretés des huiles usagées. La bauxite et l'argile illite ont également démontré une efficacité remarquable dans la purification des huiles, grâce à leur structure hautement poreuse et à la présence d'oxydes métalliques absorbants. Des études d'adsorption cinétique ont montré que le processus d'adsorption était en bonne concordance avec le modèle cinétique, indiquant qu'il est contrôlé par des interactions chimiques entre les contaminants et la surface de l'argile activée, plutôt que par la seule adsorption physique de surface. De plus, les données ont été analysées à l'aide des modèles de Langmuir et de Freundlich. Certains résultats ont suivi le modèle de Langmuir, indiquant une adsorption monocouche sur une surface homogène. D'autres résultats ont suivi le modèle de Freundlich, indiquant une adsorption de surface homogène. La combinaison de l'activation de l'argile, de la compréhension des modèles cinétique et d'adsorption, et de la sélection de matériaux appropriés tels que la bauxite et l'illite représente une stratégie efficace et durable pour la dépollution et le recyclage des huiles, contribuant à réduire l'impact environnemental et à améliorer la qualité des huiles recyclées.

## Conclusion générale

---

Nos travaux ont permis la récupération d'argile illite algérienne, qui peut être utilisée de la même manière que des matériaux internationalement reconnus comme la bauxite pour la régénération des huiles de transformateurs usagées. Les résultats présentés dans ce travail démontrent clairement que la méthode de traitement utilisée élimine efficacement les contaminants des huiles lubrifiantes usagées, produisant une huile traitée aux propriétés similaires à celles des huiles neuves.

Notre étude encourage, améliore et valorise les ressources locales (argile) utilisées en filtration, tout en protégeant l'environnement de la pollution.

Ce projet, qui vise à valoriser les huiles minérales dans l'industrie, offre les avantages suivants :

- Économies de matière (huile) grâce à la réutilisation des huiles usagées, réduisant ainsi la consommation d'huile neuve.
- Économies financières, car le coût de la régénération est inférieur à celui de l'huile neuve.
- Pas besoin d'éliminer l'huile usagée.
- Une régénération rapide prolonge la durée de vie des équipements remplis d'huile et augmente leur fiabilité opérationnelle.
- Favorise le respect de l'environnement en soutenant le principe du « zéro déchet » dans le contexte des déchets d'huile.



# **Références Bibliographiques**



## Références Bibliographiques

---

- 1\_M. Momina. Shahadat, S. Isamil, Regeneration performance of clay-based adsorbents for the removal of industrial dyes. 8 (43) a review, RSC Adv. 2018. p 24571–24587.
- 2\_ KENZA KADDAM .Elimination des composé azotés par adsorption sur une argile locale (Blidet omar) (Mémoire de Master ) . OUAGLA.UNIVERSITE KASDI MERBAH
- 3\_M .Nafisa .B .Ahlem Rania .Traitement, modification et caractérisation d'une argile algérienne (Mémoire de Master).Université –Ain Temouchent- Belhadj Bouchaib
- 4\_K.Bilal .Préparation et Caractérisation de Bentonite Modifiée par un Polyoxométallate Application à l'adsorption du Bleu de Méthylène(mémoire de master2019) UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA
- 5\_M. Réda Bou chicha, Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolindolomite. Université Elhadj Lakhdar – Batna. 2010.
- 6\_Grim, R.E.1968 « Clay Mineralogy, 2nd ed., McGrawHill, New York, 596 pp, eds, ClayWater Interface and its Rheological Implications. The Clay Minerals »
- 7\_Grim, R.E.1968 « Clay Mineralogy, 2nd ed., McGrawHill, New York, 596 pp, eds, ClayWater Interface and its Rheological Implications. The Clay Minerals »
- 8\_Kayode O.A., Unuabonah E.I., OluOwolabi B.I., Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ions on tripolyphosphate modified kaolinite clay. Chemical Eng. Journal 136, 99–107 (2008)
- 9\_B.Meroufel, Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles Kaolin, racines de Calotropisprocera et Noyaux de dattes, These de Doctorat Université de Lorraine 2015
- 10\_Charradi Khaled, Contribution des argiles ferrières à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : Etude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxydes doubles lamellaires, Université de Grenoble. P .5 6,2010
- 11\_M. Deribere, A. Esme.1943 « La Bentonite, Dunod, Edition 2 »
- 12\_H.H. Murray., « Applied claymineralogy. Occurences, processing and application of kaolins, bentonite, palygorskite-sepiolite, and common clays, Developments in Clay Science, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- 13\_ J.F. Pasquet., « Mémento roches et minéraux industriels », Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Service Géologique National, Service Roches et

## Références Bibliographiques

---

- Minéraux Industriels, BRGM, 1988. [19] N. Charles., S. Colin., T. Gutierrez., G. Lefebvre, « Mémento kaolin et argiles kaoliniques. », Rapport BRGM/RP-67334-FR, P93.44fig. 4tabl
- 14\_ C.A. Jouenne, Traité de céramiques et matériaux, Eds. Septima, (1982)
- 15\_ K.L. Konan, "Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium", Thèse de doctorat N°32, Université de Limoges, 2006
- 16\_ R., Hallal .Etude et caractérisation d'un réfractaire à base de KT(kaolin de Tamazert) . (Thèse de Doctorat ).Constantine ,université de Constantine :s .n .,(2006)
- 17\_ Weber W. J., Mc Ginley R. M. and Katz L. E., J. 1991., Water. Research., 25, 499-528
- 18\_ Avom J., KetchaMbadcam J., Matip M. R. L., Germain P., J. 2001., African journal of science and technology
- 19\_ Brunauer. (1944), ((the adsorption of gases and vapours)) Oxford university
- 20\_ Komissarchik S., Nyanikova G., LWT- Food Science and Technology, 58,(2014)315–320
- 21\_ L. Pluart, Nano composites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2002
- 22\_ Jean Cos.et Guy sanglera.1981 « Cours pratiques de mécanique des sols. 3eme édition. Ed Borderas, paris. ISBN : 204015 .793X »
- 23\_ N. Choufa, Epuration des eaux usées : l'élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux, Mémoire de Magister, Université Mohammed Chérif Messaadia, Souk Ahras ,2013
- 24\_ L. Mekki, Méthodologie d'étude et techniques d'identification des paramètres de comportement des sols fins soumis à des cycles de sécheresse prolongée (application aux argiles expansives de m'sila). Université Mohamed Boudiaf M'SILA. ,2006
- 25\_ BatouchekH., 2010.Intercalation de liquides ioniques dans les argiles. Pour l'obtention du diplôme de magistère Université de constantine.p8.
- 26\_ KANOURI R et LABIDE A.,2013. Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia. Pour l'obtention du diplôme de magistère UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA.p7.
- 27\_ x.Kolmdq « Synthesis and characterization of ion exchangeable organophilic clay nanocomposites ». licmiâreûesis, 1999 4,Sweden
- 28\_ GUENOUN Narimane GADA Sadia Activation de la Bentonite de Maghnia pour usage pharmaceutique. MEMOIRE DE MASTER

## Références Bibliographiques

---

- 29\_Harvey, C.C., Lagaly, G., 2013. Industrial applications. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Developments in Clay Science Techniques and Applications 5B. Handbook of Clay Science*. Elsevier, Amsterdam
- 30\_M. Deribere, A. Esme. 1943 « La Bentonite, Dunod, Edition 2 »
- 31\_F. Chouihi, "Préparation et caractérisation d'une argile locale modifiée par pontage inorganique," Ibn Khaldoun Tiaret 2016.
- 32\_N. BOUGDAH, "Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite," Mémoire Magister, Université de Skikda, pp. 17-18, 2007
- 33\_K. Batouche, "Intercalation de liquides ioniques dans les argiles," 2010
- 34\_A. Ruellan and J. Delétang, "Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols," 1967.
- 35\_S. KHERBOUCHE, "Application de catalyseurs à base d'or supportés sur argile à l'oxydation du cyclohexane," 2011
- 36\_N .Fagel : (2005). Cours Géologie des argiles. Département de Géologie, Université de Liège. Belgique
- 37\_E. Eslinger et D. Peaver, *Clay minerals for petroleum geologists and engineers*, Tulsa, USA.: SEPM Short course n°22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, 1988.
- 38\_W. Lertwimolnun, *Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion*., Thèse de Doctorat, Ecole des Mines de Paris, 2006
- 39\_S. Caillère, S. Hénin et M. Rautureau, *Minéralogie des argiles. 1. Structure et propriétés physico-chimiques*, 2ème édition, Masson, 1982..
- 42\_L.NAIDJA, Elimination du colorants orange en solution aqueuse, par voie photocchimique et par adsorption, Constantine: Université de Mentouri, 2010
- 40\_A. AZARA, «Activation des argiles: modes et modifications structurales», mémoire, école Nationale Polytechnique, 2016.
- 41\_B. Yassine., « Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse », these de docotat, Ecole Doctorale de sciences Fondamentales et appliquées, Université De Nice- Sophia Antipolis –UER Sciences, Tetouan, Le 28 octobre 2016

## Références Bibliographiques

---

- 43\_** Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte «LaStreptomycesRimosus », Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassanbadi, el-harrach -Alger, juin, 2007
- 44\_**R. Desjadins, « le traitement des eaux », Edition de l'école polytechnique de Montréal, 1997
- 45\_**La franque, J. P. Pollet, N. Garforth, B. Phytoma, Phys.Chem., 9, 5-49, 1993
- 46\_**Masschelein W.J., Processus unitaires du traitement de l'eau potable, Cebedoc Sprl, Liège, 1996, p 109-129.
- 47\_**-Errais E: Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Strasbourg, 2011
- 48\_**W.J.weber, B.M.Vanvliet ,1992
- 49\_**ABBAS, moussa. Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux, 205p, Thèse de Doctorat : Chimie des Matériaux : Boumerdes, Université M'hamedBougara : 2015
- 50\_**MEKHALIF, Faiza, Réutilisation des eaux résiduelles industrielles épurées comme eau d'appoint dans un circuit de refroidissement, 158p, Mémoire de Magister : Chimie : Skikda, Université de 20 Aout 1955 : 2009.
- 51\_**KROU, N, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse de Doctorat : Génie des Procédés et de l'Environnement : Toulouse, Université de Toulouse : 2010.
- 52\_**Wikipedia. (20-02-19). Transformateur de puissance. Available: [http://fr.wikipedia.org/wiki/Transformateur de puissance](http://fr.wikipedia.org/wiki/Transformateur_de_puissance)
- 53\_**Revue NYNAS, " Guide des huiles isolantes "
- 54\_**R. Fournié, "Les isolants en électrotechnique : Essais, Mécanismes de dégradation, Applications Industrielles", Collection de la Direction des Etudes et Recherches d'Electricité de France, Eyrolles, Paris, 1990.
- 55\_**H. Borsi, E. Gockenbach, B. Dolata, "Ester Fluids as Alternative for Mineral Based Transformer Oil", 16th International Conference on Dielectric Liquids ICDL,Poitiers, France, 2008, p. 429 – 43
- 56\_**J. S. N'CHO, "Développement de nouvelles méthodes de diagnostic et de régénération des huiles pour transformateurs de puissance," Ecole Centrale de Lyon, 2011.
- 57\_**F. M. Clark, Insulating materials for design and engineering practice: John & Sons, 1962

## Références Bibliographiques

---

- 58\_** A. Darwin, C. Perrier, and P. Folliot, "The use of natural ester fluids in transformers," Proceedings of MATPOSTconference, Lyon (France), Paper 0036, November 15-16, 2007.
- 59\_** Remadnia M., « Les matériaux diélectriques », Chapitre 3, université de Guelma, 2021.
- 60\_** Norme CEI 60156. Liquides isolants – Mesure de la tension de claquage à fréquence industrielle - Méthode d’essai. Août 1995.
- 61\_** B. Yousef. Application de méthodes intelligentes pour le diagnostic de l’huile de transformateur par analyse des gazdissous ; [Thèse de Doctorat ;]. 2019.
- 62\_** T.T. Vu, T.V. La, V.T. Pham, M.K. Vu, D.C. Huynh, N.K. Tran, Highly efficient adsorbent for the transformer oil purification by ZnO/Graphene composite, Arabian J. 2020. pp. 7798–7808. .
- 63\_** WILEY-VCH. Vfsely, lubricants and lubrication. (1963)
- 64\_** N. BERGER. Liquides isolants en électrotechnique. Techniques de l’ingénieur\_ D2470. 20 pages
- 65\_** R. P .Venkatasubramanian.ExperimentalAssessment of OilRegeneration Technique for Transformer Life Extension. 2015.
- 66\_** . P. Hodges.Hydraulicfluids:Butterworth-Heinemann. 1966.
- 67\_** AMRANE KHEIRA<< Régénération chimique des huiles diélectriques usagées par bentonite brute de Maghnia ». Mémoire master, génie des procédés, Université de DjillaliBounaama de Khmis Miliana, 2016/2017
- 68\_** F. Rouessac, A. Rouessac, D. Cruché, C. Duverger-Arfulso, A. Martel,“ANALYSE CHIMIQUE Méthodes et techniques instrumentales”. 7e édition, 2009
- 70-**ASTM D1500. Standard test method for ASTM color of petroleum products (ASTM color scale). Annual Book of Standards . (2012).