

LISTE DES ABBREVIATIONS

API	: American Petroleum Institute
ASTM	: American Society for Testing and Materials
BN	: Basic Number
BP	: British Petroleum
CCS	: Cold Cranking Simulator
CGS	: Centimètre Gramme Seconde
IFP	: Institut Français du Pétrole
MOCO	: Malagasy Oil Company
NF	: Norme Française
OMH	: Office Malgache des Hydrocarbures
PAO	: Polyalphaoléfines
SAE	: Society of Automotive Engineers
SI	: Système International
VI	: Viscosity Index

LISTE DES TABLEAUX

<i>Tableau 1 : Valeur des coefficients de frottement en fonction du régime de lubrification</i>	<i>- 6 -</i>
<i>Tableau 2 : Les différents types d'huile de base.....</i>	<i>- 10 -</i>
<i>Tableau 3 : Caractéristiques recherchées des huiles de base</i>	<i>- 13 -</i>
<i>Tableau 4 : Classification des huiles de base.....</i>	<i>- 14 -</i>
<i>Tableau 5 : Valeurs de RI et I des échantillons d'huiles neuves.....</i>	<i>- 28 -</i>
<i>Tableau 6 : Caractéristiques des différents types d'huiles d'après Riazi-Daubert. -</i>	<i>28 -</i>
<i>Tableau 7 : Résultats d'analyse des huiles neuves</i>	<i>- 32 -</i>
<i>Tableau 8 : Caractéristiques moyennes des produits de référence.....</i>	<i>- 33 -</i>
<i>Tableau 9 : Fiche d'identification de prélèvement de l'huile usagée A'_1</i>	<i>- 35 -</i>
<i>Tableau 10 : Fiche d'identification de prélèvement de l'huile usagée A''_2.....</i>	<i>- 36 -</i>
<i>Tableau 11 : Résultats d'analyse de l'huile usagée.....</i>	<i>- 38 -</i>
<i>Tableau 12 : Tableau comparatif des échantillons d'huiles neuves et usagées ...</i>	<i>- 39 -</i>
<i>Tableau 13 : Caractéristiques des huiles après traitement.....</i>	<i>- 48 -</i>

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Schéma de composition d'un lubrifiant.....	- 7 -
Figure 2 : Chaîne de fabrication des huiles de base.....	- 12 -
Figure 3 : Mouvement entre deux plaques de fluide lors d'un écoulement.....	- 19 -
Figure 4 : Protocole de préparation de l'adsorbant.....	- 45 -
Figure 5 : Protocole de traitement de A'_1	- 46 -
Figure 6 : Protocole de traitement du mélange A'_2 , A''_2 et A'''_2	- 47 -

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS.....	I
LISTE DES ABBREVIATIONS.....	III
LISTE DES TABLEAUX.....	IV
LISTE DES FIGURES.....	V
INTRODUCTION.....	- 1 -
PREMIERE PARTIE : ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES.....	- 3 -
CHAPITRE I : GENERALITÉS SUR LES LUBRIFIANTS.....	- 3 -
I – DEFINITION ET RÔLES D'UN LUBRIFIANT [3] [4].....	- 3 -
II – NOTION DE TRIBOLOGIE [4].....	- 3 -
II-1- Frottement.....	- 4 -
II-2- Régimes de lubrification.....	- 4 -
II-2-1- Régimes de frottement sec :.....	- 4 -
II-2-2- Régimes de lubrification limite :.....	- 4 -
II-2-3- Régimes de lubrification fluide :.....	- 5 -
II-2-4- Régimes de lubrification mixte :.....	- 5 -
III – CLASSEMENT DES LUBRIFIANTS SELON LEURS ETATS PHYSIQUES [3].....	- 6 -
III-1- Lubrifiants gazeux.....	- 6 -
III-2- Lubrifiants liquides.....	- 6 -
III-3- Lubrifiants semi-solides (ou plastiques).....	- 7 -
III-4- Lubrifiants solides.....	- 7 -
IV – CONSTITUTION DES LUBRIFIANTS [3] [5].....	- 7 -
IV-1- Huiles de Base.....	- 8 -
IV-1-1- Huile de base d'origine végétale.....	- 8 -
IV-1-2- Huile de base minérale.....	- 8 -
IV-1-3- Huile de base de synthèse.....	- 9 -
IV-1-4- Raffinage des huiles de base.....	- 11 -
IV-1-5- Caractéristiques recherchées pour les huiles de base [7].....	- 12 -
IV-1-6- Classification des huiles de base.....	- 13 -
IV-2- Les Additifs pour lubrifiants [3] [4] [5].....	- 14 -
IV-2-1- Définition et rôles.....	- 14 -
IV-2-2- Les principales familles d'additifs.....	- 15 -
CHAPITRE II : LES DIFFERENTES METHODES D'ANALYSE UTILISEES.....	- 16 -
I – CARACTERISTIQUES PHYSIQUES [4] [5] [6].....	- 16 -
I-1- Couleur :.....	- 16 -
I-2- Densité :.....	- 17 -
I-3- Indice de réfraction "n" [2] [9].....	- 17 -
I-4- Refractivity intercept "R.I" [2] [9].....	- 18 -
I-5- Facteur de caractérisation de Huang "I" [2] [9].....	- 18 -
II – CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES [4] [5] [6].....	- 19 -
II-1- Viscosité :.....	- 19 -
II-1-1- Viscosité dynamique :.....	- 19 -
II-1-2- Viscosité cinématique :.....	- 20 -
II-1-3- Indice de viscosité :.....	- 21 -
II-2- Propriétés d'écoulement à basse température.....	- 22 -

II-2-1- Point d'écoulement :	- 22 -
II-2-2- Viscosités CCS, Brookfield :	- 22 -
III- CARACTERISTIQUES CHIMIQUES ET ANALYSES [4] [5] [6]	- 22 -
III-1- Indice de basicité (BN) :	- 22 -
III-2- Taux de Cendres :	- 23 -
III-3- Point d'éclair :	- 23 -
III-4- Corrosion cuivre :	- 24 -
III-5- Teneur en métaux : [10]	- 24 -
DEUXIEME PARTIE : TRAVAUX PERSONNELS	- 25 -
CHAPITRE III : ETUDE COMPARATIVE D'ECHANTILLONS D'HUILES	- 25 -
I - HUILES NEUVES	- 25 -
I-1- Origine des huiles [8]	- 25 -
I-2- Notations des échantillons	- 26 -
I-3- Analyse de l'huile	- 26 -
I-3-1- Couleur	- 26 -
I-3-2- Mesure de la Densité :	- 27 -
I-3-3- Etude de la tendance chimique prépondérante des huiles neuves [10] [11]	- 27 -
I-3-4- Mesures de la Viscosité cinématique à 40 °C et à 100 °C :	- 29 -
I-3-5- Mesure du Point d'éclair :	- 29 -
I-3-6- Mesure du Point d'écoulement :	- 30 -
I-3-7- Mesure de la réserve d'alcalinité B.N :	- 30 -
I-3-8- Épreuve de corrosion lame de cuivre :	- 30 -
I-3-9- Taux des Cendres :	- 31 -
I-3-10- Teneur en métaux : Zn, Ca	- 31 -
I-4- Résultats d'analyses	- 31 -
I-5- Conclusion partielle	- 34 -
II - HUILES USAGÉES	- 34 -
II-1- Origine de l'huile	- 34 -
II-2- Nature	- 37 -
II-3- Analyse de l'huile	- 37 -
II-3-1- Dilution gazoline :	- 37 -
II-4- Résultats d'analyses	- 37 -
III - ETUDE COMPARATIVE	- 38 -
III-1- Interprétation des résultats d'analyses	- 38 -
III-2- Conclusion partielle	- 42 -
CHAPITRE IV : TRAITEMENT DE L'HUILE USAGÉE	- 43 -
I – PREPARATION DE L'ECHANTILLON D'ARGILE	- 43 -
I-1- Prélèvement de l'échantillon	- 43 -
I-2- Séchage	- 43 -
II – ACTIVATION DE L'ECHANTILLON D'ARGILE [13]	- 43 -
II-1- Préparation de l'échantillon	- 43 -
II-2- Activation thermique	- 44 -
II-3- Activation Chimique	- 44 -
III – TRAITEMENT DE L'HUILE USAGÉE	- 46 -
III-1- Traitement des huiles usagées A ₁	- 46 -
III-2- Traitement des échantillons A ₂ , A ₂ ' et A ₂ '''	- 47 -
III-3- Caractéristiques des huiles traitées	- 47 -
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE	- 50 -
ANNEXE : PARTIE EXPERIMENTALE	- 52 -
I – COULEUR	a

I-1- Matériels utilisés	a
I-2- Mode opératoire	a
<i>II – DENSITE</i>	<i>a</i>
II-1- Matériels utilisés.....	a
II-2- Mode opératoire	b
<i>III – VISCOSITE CINEMATIQUE À 40 °C ET À 100 °C.....</i>	<i>b</i>
III-1- Matériels utilisés.....	b
III-2- Mode opératoire	c
<i>IV – POINT D'ÉCLAIR.....</i>	<i>c</i>
IV-1- Matériels utilisés	c
IV-2- Mode opératoire.....	c
<i>V – POINT D'ÉCOULEMENT.....</i>	<i>d</i>
V-1- Matériels utilisés	d
V-2- Mode opératoire.....	d
<i>VI – RESERVE D'ALCALINITE.....</i>	<i>e</i>
VI-1- Matériels utilisés	e
VI-2- Mode opératoire.....	e
<i>VII – CORROSION LAME DE CUIVRE</i>	<i>f</i>
VII-1- Matériels et réactifs utilisés.....	f
VII-2 -Mode opératoire	f
<i>VII-2-1- Préparation de la lame de cuivre.....</i>	<i>g</i>
<i>VII-2-2- Déroulement de l'essai.....</i>	<i>g</i>
<i>VII-2-3- Examen de la lame.....</i>	<i>g</i>
<i>VIII – TAUX DE CENDRES</i>	<i>h</i>
VIII-1- Matériels utilisés	h
VIII-2- Mode opératoire	h
<i>IX – DILUTION GAZOLINE</i>	<i>i</i>
IX-1- Matériels utilisés	i
IX-2- Mode opératoire.....	j
<i>X – INDICE DE REFRACTION.....</i>	<i>j</i>
X-1- Matériels utilisés	j
X-2- Mode opératoire.....	k
<i>XI – TENEUR EN METAUX</i>	<i>k</i>
XI-1- Matériels utilisés	k
XI-2- Mode opératoire.....	l

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	A
-----------------------------------	---

INTRODUCTION

Depuis 2003, l'évolution du prix de pétrole sur le marché international a connu une augmentation régulière. Malgré cette évolution, la demande mondiale d'énergie s'est accrue à un rythme élevé. Parmi les divers dérivés du pétrole, les lubrifiants industriels sont affectés par cette demande.

D'une manière générale, les lubrifiants usagés sont peu biodégradables. Elles ont une densité plus faible que celle de l'eau. Ceci explique qu'un litre d'huile usagée peut couvrir une surface de 1 000 m² d'eau et réduire l'oxygénation de la faune et de la flore du milieu. Les conséquences d'un rejet direct de l'huile usagée dans le milieu naturel sont donc évidentes. Par exemple en Europe, on notait une production d'huile usagée de 385 956 tonnes pour l'année 2004, apte à être récupérée et revalorisée [1]. Cet exemple européen peut être étendu à un certain nombre de pays importateurs de ce produit à usage quotidien, entre autres Madagascar.

Des travaux antérieurs ont montré différentes méthodes de traitement de ces huiles usagées telles que : traitement à l'acide sulfurique, traitement au charbon actif, etc [2]. Dans le cadre de notre travail nous nous proposons d'étudier le traitement par terre activée étant donnée son abondance et la facilité à la trouver.

Notre objectif est d'évaluer la qualité des huiles lubrifiantes neuves et usagées et de valoriser ces dernières par un traitement.

Le présent mémoire se subdivise en deux grandes parties :

- La première partie concerne une étude bibliographique sur les lubrifiants : dans un premier temps leur définition et leur rôle, ensuite une notion de tribologie ainsi que les différentes méthodes de classement et enfin leurs différentes propriétés physico-chimiques.
- La seconde partie traite les études comparatives des échantillons d'huile neuve et usagée et le traitement de l'huile usagée en question.

PREMIERE PARTIE : ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I : GENERALITÉS SUR LES LUBRIFIANTS

I – DEFINITION ET RÔLES D'UN LUBRIFIANT [3] [4]

Un lubrifiant, du latin "lubricus", à savoir : glissant, est un produit qui, interposé entre les surfaces frottantes d'un mécanisme, en facilitera le fonctionnement.

D'une manière générale, le rôle du lubrifiant est de :

- ✓ réduire les pertes par frottement ;
- ✓ combattre l'usure des surfaces frottantes sous toutes ses formes ;
- ✓ protéger les organes contre la corrosion ;
- ✓ refroidir les machines en évacuant les calories ;
- ✓ participer à l'étanchéité aux gaz, aux liquides et aux contaminants solides ;
- ✓ garder propres les surfaces et les circuits ;
- ✓ transmettre l'énergie dans les systèmes hydrauliques ;
- ✓ absorber les chocs, réduire le bruit ;
- ✓ assurer des fonctions passives diverses telles que la résistance au moussage, la neutralité vis-à-vis des élastomères, des plastiques et des peintures.

II – NOTION DE TRIBOLOGIE [4]

L'ensemble des connaissances permettant de mieux appréhender le rôle du lubrifiant fait l'objet d'une science désignée « tribologie ». Généralement, elle concerne :

- ✓ le frottement sec et lubrifié ;
- ✓ la lubrification et les régimes de lubrifiant ;
- ✓ la mécanique des contacts ;
- ✓ la physico-chimie des surfaces et des interfaces ;
- ✓ l'usure des surfaces.

C'est un domaine pluridisciplinaire, de développement relativement récent, qui a pour but :

- ✓ d'économiser l'énergie en réduisant les pertes par frottement ;
- ✓ d'accroître la longévité et la fiabilité des mécanismes.

II-1- Frottement

Le coefficient de frottement varie dans des grandes proportions selon le régime de lubrification, la nature et la géométrie des matériaux en contact, le type de lubrifiant ainsi que les conditions de fonctionnement du système (pression, vitesse, température, environnement, etc.).

II-2- Régimes de lubrification

Il existe quatre principaux régimes de lubrifications :

II-2-1- Régimes de frottement sec :

Ce régime n'est utilisé que lorsqu'on cherche l'adhérence : freinage, embrayage, contact pneumatique-sol, etc., ou dans la lubrification de petits mécanismes (serrurerie, ceinture de sécurité) pour lesquels on utilise des vernis antifriction de glissement.

II-2-2- Régimes de lubrification limite :

Il concerne les surfaces se déplaçant à faible vitesse pour lesquelles un film d'huile visqueux continu ne peut se former en raison de très fortes pressions de contact. Dans les véhicules, ce régime est prépondérant durant le démarrage ou l'arrêt des mécanismes et au cours de certaines phases transitoires de

fonctionnement comme, par exemple, les contacts segments-piston-cylindre aux points morts.

II-2-3- Régimes de lubrification fluide :

Ces régimes existent lorsque les surfaces sont complètement séparées par un film continu de lubrifiant. Selon la géométrie des deux surfaces en regard et selon l'amplitude des pressions exercées, on est en présence des trois régimes de lubrification fluide :

- ✓ le régime hydrostatique, pour lequel la séparation des surfaces est assurée par une très forte mise sous pression extérieure du fluide gazeux ou liquide ; ce régime n'existe pas dans l'automobile ;
- ✓ le régime hydrodynamique, pour lequel la viscosité du lubrifiant constitue le paramètre essentiel jouant sur la formation d'un film d'huile épais (paliers lisses, contacts segments/pistons/cylindre entre points morts ...) ;
- ✓ le régime élasto-hydrodynamique, qui fait intervenir la déformation élastique des surfaces et l'augmentation considérable de la viscosité du lubrifiant sous l'effet de très fortes pressions de contact pour former un film d'huile très résistant mais très mince (cames-poussoirs, cames-patins, engrenages, roulement, etc.).

II-2-4- Régimes de lubrification mixte :

Souvent rencontré dans la pratique, il est intermédiaire entre le régime limite et les régimes de lubrification fluide : hydrodynamique ou élasto-hydrodynamique. Il s'avère qu'un film visqueux mince s'établit entre les surfaces dont l'épaisseur est insuffisante pour séparer totalement les aspérités les plus proéminentes ; un certain nombre de contacts directs métal-métal se produit alors, ce qui entraîne une augmentation du frottement, des températures de contact et de l'usure adhésive.

Le *tableau 1* ci-après nous donne les valeurs des coefficients de frottement selon le régime et la nature d'usure adhésive par contact métal-métal.

Tableau 1 : Valeur des coefficients de frottement en fonction du régime de lubrification

RÉGIMES	COEFFICIENT de frottement	USURE ADHÉSIVE par contact métal-métal
Hydrostatique	10^{-6} à 10^{-3}	Nulle
Hydrodynamique	10^{-3} à 10^{-2}	Nulle
Elasto-hydrodynamique	0,01 à 0,05	Nulle à faible
Limite (onctueux)	0,05 à 0,02	Légère
Film de lubrifiants solides	0,03 à 0,3	Légère
Frottement sec métal sur métal	0,2 à 1,5	Légère à sévère

Référence : [4]

III – CLASSEMENT DES LUBRIFIANTS SELON LEURS ETATS PHYSIQUES [3]

Selon leurs états physiques, les lubrifiants peuvent être classés en quatre groupes :

III-1- Lubrifiants gazeux

Leur utilisation est très limitée et ne concerne que les paliers à gaz.
Exemple : air, azote, argon ...

III-2- Lubrifiants liquides

- Huiles d'origine végétale ou animale (Huiles grasses)
- Huiles minérales (Huiles de pétrole)
- Fluides synthétiques
- Fluides aqueux (émulsions directes ou inverses, solutions).

III-3- Lubrifiants semi-solides (ou plastiques)

- Graisses
- Pâtes lubrifiantes
- Enduits plastiques (cires, vaselines, lubrifiants asphaltiques dilués ou non).

III-4- Lubrifiants solides

- Solides lamellaires (graphite, MoS_2 , ...).
- Solides polymériques.
- Métaux mous, sels, oxydes, silicates ...
- Savons secs.

Dans la suite de notre étude nous nous focaliserons sur les lubrifiants liquides tels que les huiles lubrifiantes pour moteurs.

IV – CONSTITUTION DES LUBRIFIANTS [3] [5]

Les lubrifiants finis sont constitués d'un mélange de une ou généralement de plusieurs huiles de base et d'une quantité variable d'additifs, jusqu'à 25% de masse, selon le type d'application et la sévérité de service. Le schéma de principe ci-dessous illustre la composition d'un lubrifiant. (Figure 1)

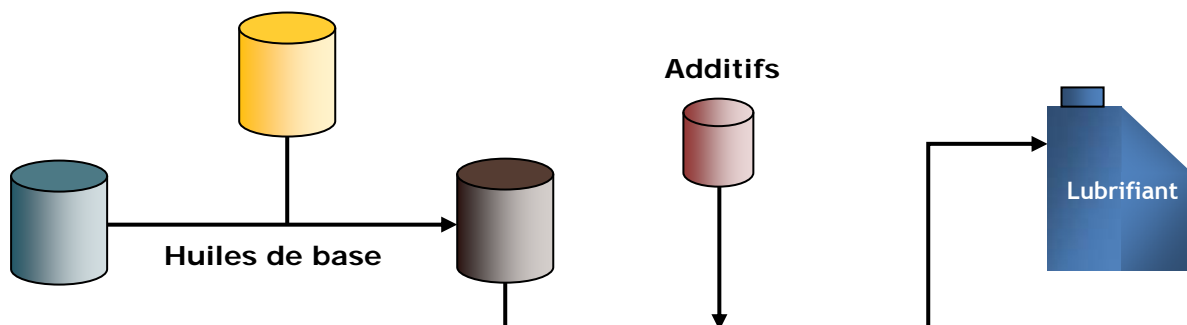


Figure 1 : Schéma de composition d'un lubrifiant

IV-1- Huiles de Base

Les huiles de base peuvent être d'origine naturelle : végétale, minérale extraite du pétrole (les plus utilisées) ou d'origine synthétique.

IV-1-1- Huile de base d'origine végétale

L'utilisation d'huile végétale, notamment l'huile de colza, connaît actuellement un regain d'intérêt pour la préparation de certains lubrifiants biodégradables. Ils sont destinés soit à des applications de graissage à huile perdue soit à la lubrification de matériels hydrauliques travaillant en extérieur mais peu sollicités thermiquement.

IV-1-2- Huile de base minérale

Les huiles minérales d'origine pétrolière sont extraites de coupes pétrolières provenant de la distillation du pétrole brut. Ces coupes se nomment « distillats » et subissent des opérations de raffinage dont la complexité dépend à la fois de l'origine du brut utilisé et de la qualité recherchée des produits.

Ces huiles minérales sont des mélanges d'un très grand nombre d'hydrocarbures de structures et de masses moléculaires différentes et d'une petite quantité d'impuretés résiduelles constituées de composés oxygénés, azotés, soufrés. La teneur en impuretés dépend de l'origine du brut. Elle est plus importante pour un brut lourd naphténo-aromatique ou même pour un brut paraffinique provenant du Moyen-Orient que pour un brut paraffinique léger de type Algérie, Lybie ou Mer du Nord.

Selon la provenance du brut, il existe deux grandes tendances pour l'huile de base :

- ✓ les huiles de base à tendance paraffinique qui contiennent en moyenne 60 à 70% de leur carbone sous forme paraffinique, 25 à 30% sous forme naphténique, 5 à 9% sous forme aromatique ; elles ne possèdent que des traces d'asphaltènes.
- ✓ les huiles de base à tendance naphténique qui ont respectivement des proportions de ces différents carbones : 50 à 60% pour les premiers, 28 à 36% pour le second, 7 à 14% pour les atomes de carbone contenus dans les hydrocarbures aromatiques et 1 à 2% d'asphaltènes.
- ✓ Les huiles de base à tendance aromatique contiennent majoritairement des produits insaturés cycliques. Elles sont très denses et généralement peu

stables à l'oxydation. Leurs indices de viscosités sont très bas ou même négatifs. Compte tenu de ces mauvaises caractéristiques, ces bases à tendance aromatique ne sont plus utilisées.

IV-1-3- Huile de base de synthèse

Désignées aussi bases synthétiques, ces huiles sont obtenues par synthèse chimique, addition d'un produit sur lui-même ou polymérisation, estérification, alkylation, la fluoration etc., de composantes provenant de la pétrochimie, la carbochimie, la lipochimie et de la chimie minérale tels que : oléfines, aromatiques, alcools, acides, composés halogénés, phosphorés, siliciés etc.

Le *tableau 2* ci-après nous résume ces différents types d'huile de base.

Tableau 2 : Les différents types d'huile de base

1- HUILES GRASSES NATURELLES

- ✓ D'origine animale
 - ✓ D'origine végétale
-

2- HUILES D'ORIGINE MINERALE (HUILES DE PETROLE)

- ✓ Obtenues par raffinage classique au solvant
 - bases à tendance paraffinique
 - bases à tendance naphénique
 - bases à tendance aromatique
 - ✓ Obtenues par hydrotraitement (base à structure isoparaffinique marquée)
 - bases minérales hydrosolées (VI=100)
 - bases minérales hydrocraquées (VI=120 à 130)
 - bases minérales hydroisomérisées (VI=140 à 150)
 - ✓ Obtenues par raffinage poussé
 - huiles blanches (huiles de vaseline)
 - qualité médicale (huiles "Codex")
 - qualité technique
 - huiles super-raffinées pour aviation
 - huiles ultra-déparaffinées (naphénique "Wax-free" pour compresseurs frigorifiques)
 - ✓ Obtenues par re-raffinage des huiles usagées
 - huiles à tendance paraffinique de qualité variable selon le procédé utilisé
-

3- HUILES D'ORIGINE SYNTHETIQUE

Nombreuses structures existantes, par ordre d'importance décroissante

- Hydrocarbures synthétiques
 - Esters organiques
 - Polyalkyléneglycols
 - Esters phosphoriques
 - Produits spéciaux (silicones, polyéthers, perfluorés etc.)
-

4- HUILES SEMI-SYNTHETIQUES

Mélange d'huiles minérales et d'huiles de synthèses (au moins 15%)

- Polyalphaoléfines (PAO)
 - Esters
 - PAO + esters
 - Dialkylbenzènes etc.
-

Source : [3]

IV-1-4- Raffinage des huiles de base

La production des huiles de base s'effectue en une série de procédés destinés à améliorer des propriétés précises.

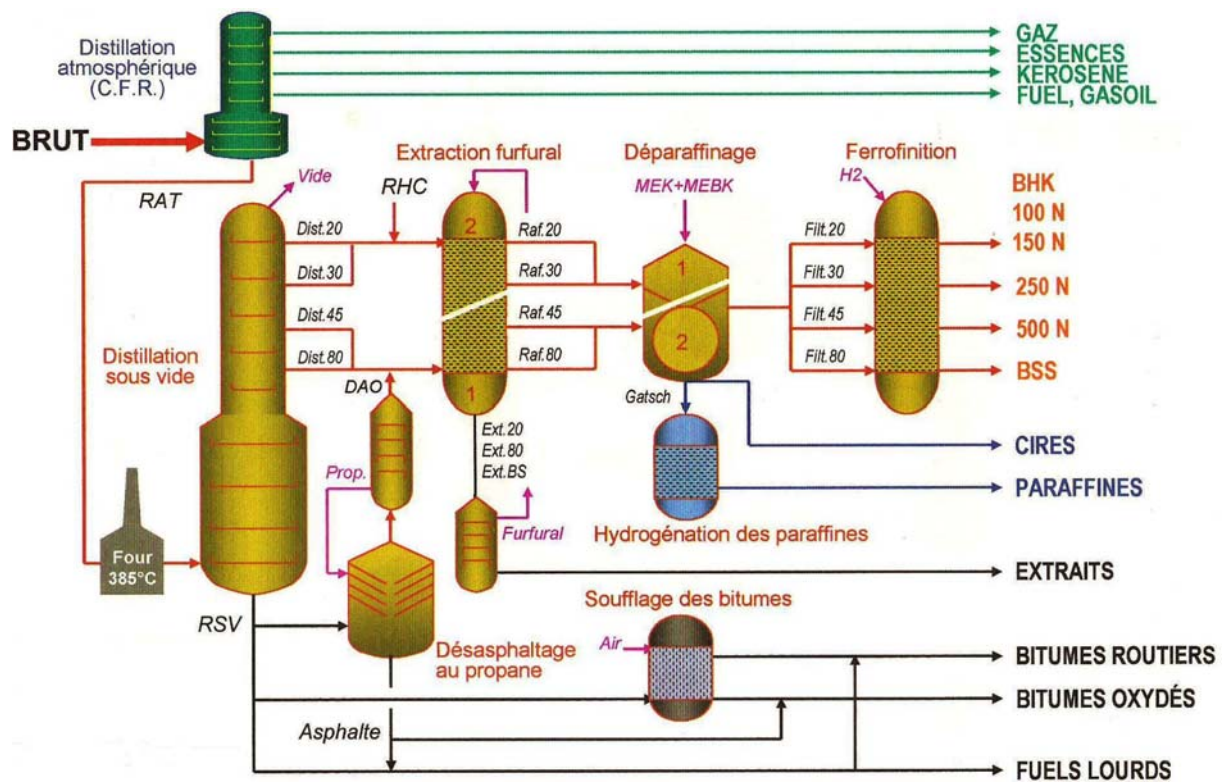
Les huiles de base sont obtenues généralement à partir du pétrole brut à la suite des étapes de transformation suivantes :

- ✓ Séparation des produits les plus légers comme l'essence, le carburant diesel, etc.
- ✓ Distillation jusqu'à l'obtention des viscosités d'huiles de base désirées
- ✓ Extraction sélective des impuretés, comme les aromatiques et les composés polaires
- ✓ Déparaffinage pour améliorer la fluidité à basse température
- ✓ Finissage pour améliorer la résistance à l'oxydation et la stabilité thermique

Les différentes méthodes de raffinage sont :

- ✓ Le Raffinage classique au solvant
- ✓ L'hydrosolubilisation
- ✓ L'hydrocraquage
- ✓ L'hydro-isomérisation

Le schéma de principe d'une chaîne de fabrication classique est donné ci-après (*figure 2*)



Source : [6]

Figure 2 : Chaîne de fabrication des huiles de base

IV-1-5- Caractéristiques recherchées pour les huiles de base [7]

Les principaux critères de qualité recherchée pour les huiles de base sont donnés dans le *tableau 3* suivant :

Tableau 3 : Caractéristiques recherchées des huiles de base

Caractéristiques recherchées	Liaisons avec l'utilisation
VISCOSITE	<i>C'est elle qui permet l'établissement d'un film d'huile évitant ainsi le frottement métal sur métal de deux pièces en mouvement l'une par rapport à l'autre.</i>
INDICE DE VISCOSITE	<i>Les lubrifiants doivent conserver à chaud une viscosité minimale, mais cette viscosité ne doit pas être trop élevée à froid sous peine d'apporter une résistance trop importante aux mouvements.</i>
POINT D'ECOULEMENT	<i>A basse température l'huile doit rester fluide dans le carter. Elle ne doit donc pas, par refroidissement, se cristalliser empêchant ainsi son écoulement.</i>
RESISTANCE A L'OXYDATION	<i>L'huile en présence d'air à température élevée (chambre de combustion, carter) ne doit pas se dégrader par réaction avec l'oxygène ce qui conduirait à la formation de substances corrosives pour les pièces métalliques.</i>
STABILITE	<i>L'huile doit conserver le plus longtemps possible ses propriétés initiales.</i>

Source : [7]

IV-1-6- Classification des huiles de base

Selon l'A.P.I, les huiles de base peuvent être classées en cinq principaux groupes, comme il est indiqué dans le *tableau 4* ci-après :

Tableau 4 : Classification des huiles de base

Groupe API	Caractéristiques des huiles de base			Méthode de fabrication
	Soufre (% en poids)	Composés saturés (% en poids)	Indice de viscosité (VI)	
I	>0,03	<90	80-119	Raffinage au solvant
II	>0,03	>90	80-119	Hydrotraitement
III	>0,03	>90	120+	Hydrotraitement rigoureux
IV	Polyalphaoléfines (PAO)			Oligomérisation
V	Autres huiles de base			Diverses

Source : [8]

IV-2- Les Additifs pour lubrifiants [3] [4] [5]

IV-2-1- Définition et rôles

Les additifs sont des composés chimiques dérivés particuliers du pétrole. Ils se présentent généralement soit sous forme d'additifs élémentaires soit, le plus souvent, sous forme de mélange d'additifs pré-formulés désignés par « paquet d'additifs », « additifs de performances ».

Les mélanges et les dosages des différents composants entrant dans une formulation de lubrifiant doivent tenir compte des antagonismes ou des synergies des différents produits entre eux.

Les rôles que les additifs doivent assurer sont :

- ✓ soit de renforcer certaines propriétés de l'huile de base
- ✓ soit d'apporter à l'huile de base des propriétés qu'elle ne possède pas naturellement.

Les additifs, ajoutés à l'huile de base, caractérisent l'huile finie telle que huile moteur, huile transmission, huile hydraulique etc.

IV-2-2- Les principales familles d'additifs

Un lubrifiant peut en compter jusqu'à 20, de familles différentes dont les principales sont :

- ✓ additifs améliorant l'indice de viscosité (polymères hydrocarbonés pouvant contenir de l'oxygène, de l'azote) ;
- ✓ additifs abaisseurs du point d'écoulement (polymères hydrocarbonés et oxygénés) ;
- ✓ additifs détergents (à base de calcium, de magnésium) ;
- ✓ additifs dispersants (contenant souvent de l'azote, et parfois du bore) ;
- ✓ additifs antioxydants (pouvant contenir de l'oxygène, du soufre, du phosphore et du zinc) ;
- ✓ additifs extrême-pression (à base de soufre, de phosphore, de bore, de potassium) ;
- ✓ additifs anti usure (à base de soufre, de phosphore, de zinc et d'oxygène) ;
- ✓ additifs antirouille (pouvant contenir du calcium, du magnésium, du phosphore, de l'azote) ;
- ✓ additifs anticorrosion (à base d'azote avec ou sans soufre) ;
- ✓ additifs réducteurs de frottement (pouvant contenir du soufre, du phosphore, du molybdène, du graphite, des polymères fluorés...) ;
- ✓ additifs modificateurs de frottement (pouvant contenir de l'oxygène, de l'azote, du soufre, du phosphore...) ;
- ✓ additifs anti mousse (à base de silicium le plus souvent).

Il existe des molécules d'additifs ne possédant qu'une seule fonction tandis que d'autres, à structure souvent plus complexe, sont multifonctionnelles. C'est le cas par exemple, des dithiophosphates de zinc, à la fois antioxydant, anticorrosif, anti usure et légèrement dispersant.

CHAPITRE II : LES DIFFERENTES METHODES D'ANALYSE UTILISEES

Un lubrifiant peut se caractériser par plusieurs propriétés physico-chimiques relatives à sa fonction de base. Voici quelques propriétés physico-chimiques pour caractériser un lubrifiant :

- ☒ Couleur
- ☒ Densité
- ☒ Viscosité
- ☒ Viscosité cinématique
- ☒ Indice de viscosité
- ☒ Viscosité dynamique
- ☒ Viscosité CCS, Brookfield
- ☒ Point d'éclair
- ☒ Point d'écoulement
- ☒ Indice de basicité B.N
- ☒ Taux de Cendres
- ☒ Corrosion cuivre
- ☒ Indice de réfraction "n"
- ☒ Refractivity intercept "R.I"
- ☒ Facteur de caractérisation de Huang "I"
- ☒ Métaux : Ca, Zn, Mg

I – CARACTERISTIQUES PHYSIQUES [4] [5] [6]

I-1- Couleur :

C'est la couleur que possède l'huile naturellement. On peut l'évaluer sur une échelle allant de 0 à 8, qui correspond à la plus claire et limpide au plus sombre selon la norme ASTM D-1500.

Il existe d'autres méthodes, selon la norme adoptée, pour mesurer la couleur comme :

- ✓ Couleur Saybolt (NF M07-003) pour les produits clairs de couleur inférieure à 0,5
- ✓ Colorimètre IFP ou LOVIBON pour les huiles moteurs usagées.

I-2- Densité :

La densité est le rapport du poids d'un certain volume d'échantillon à une température t °C donnée, au poids du même volume d'eau à 4 °C. C'est une grandeur sans unité. Elle concerne les huiles lubrifiantes.

$$d_4^t = \frac{\text{Poids d'un volume de produit à } t^{\circ}\text{C}}{\text{Poids d'un même volume d'eau à } 4^{\circ}\text{C}} \quad (1)$$

Toutes les huiles minérales ont une densité inférieure à 1; 0,9 en moyenne.

Il est important de rappeler que la densité des produits pétroliers est généralement exprimée à 15 °C.

La densité est l'équivalent du *Specific gravity* qui est le rapport des poids du même volume d'échantillon et d'eau à 60 °F (15,5 °C)

I-3- Indice de réfraction "n" [2] [9]

C'est un paramètre physique qui caractérise un milieu considéré. Il est défini par le quotient de la célérité de la lumière dans le vide à celle dans un milieu transparent considéré.

$$n = \frac{C}{v} \quad (2)$$

Avec :

n = Indice de réfraction de la fraction pétrolière

C = vitesse de transmission d'une radiation lumineuse dans le vide (m/s)

v = vitesse de transmission d'une radiation lumineuse dans un milieu transparent (m/s)

I-4- Refractivity intercept "R.I" [2] [9]

Le « Refractivity Intercept » est un paramètre permettant de classer les hydrocarbures en trois grandes familles chimiques telle que les paraffines, les naphtènes et les aromatiques.

Elle est définie par la relation de Kurtz et Ward suivante :

$$RI = n - \frac{d}{2} \quad (3)$$

Avec :

RI = Refractivity Intercept

n = Indice de réfraction de la fraction pétrolière

d = Densité de la fraction pétrolière

La connaissance de valeur de $R.I$ permet de nous renseigner sur la nature chimique d'un lubrifiant.

I-5- Facteur de caractérisation de Huang "I" [2] [9]

C'est un paramètre permettant aussi de prédire l'appartenance d'une fraction pétrolière à une famille chimique. Il ne dépend que l'indice de réfraction suivant la relation :

$$I = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \quad (4)$$

Avec :

I = Facteur de caractérisation de Huang

n = Indice de réfraction de la fraction pétrolière

II – CARACTERISTIQUES RHEOLOGIQUES [4] [5] [6]

II-1- Viscosité :

La viscosité caractérise la résistance d'un liquide à l'écoulement. Comme elle varie inversement avec la température, sa valeur n'a aucune signification à moins d'être accompagnée de la température à laquelle elle a été déterminée. Plus la valeur est élevée, plus le fluide est visqueux. La viscosité varie avec la température, la pression et, dans certains cas, avec le cisaillement du liquide.

II-1-1- Viscosité dynamique :

Elle est déduite de la loi de Newton régissant l'écoulement laminaire d'un fluide visqueux entre deux surfaces S distantes de " dx ", égale à l'épaisseur du film d'huile, animée l'une à la vitesse V et l'autre à la vitesse $V+dV$. Le déplacement relatif des deux surfaces est soumis à deux forces égales et opposées telles que :

- ✓ une force d'entraînement \vec{F} qui correspond à la force extérieure par la contrainte de cisaillement,
- ✓ une résistance tangentielle au frottement visqueux du fluide $-\vec{F}$.

La représentation schématique est donnée par la figure 3 ci-dessous.

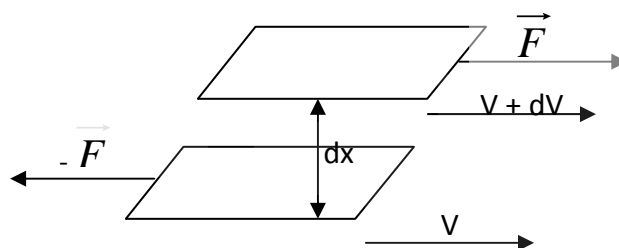


Figure 3 : Mouvement entre deux plaques de fluide lors d'un l'écoulement

Pour la majorité des liquides visqueux (cas des liquides newtoniens), comme les huiles de base minérales et la plupart des huiles de synthèse, la tension tangentielle $\frac{F}{S}$ est proportionnelle au gradient de vitesse $\frac{dV}{dx}$. Le facteur de

proportionnalité η est le coefficient de viscosité dynamique ou simplement « viscosité dynamique ».

Elle est donnée par la relation :

$$\frac{F}{S} = \eta \frac{dV}{dx} \quad (5)$$

Avec :

F : force de frottement interne (N)

S : surface de contact de deux couches (m^2)

η : Viscosité dynamique du liquide

dV : différence de vitesse des deux couches de contact

dx : distance entre les deux couches

$\frac{dV}{dx}$: Gradient de vitesse

L'unité de viscosité dynamique η , dans le système SI, est « le Pascal-seconde » (Pa.s). Dans l'ancien système CGS, l'unité était « le Poise » (Po) mais l'unité pratique utilisée était « le centipoise » (cPo) .

La viscosité dynamique de l'eau à 20 °C étant égale à 1 cPo.

Les relations entre les unités SI et CGS sont :

$$1 \text{ Pa.s} = 10 \text{ P} \text{ ou } 1 \text{ P} = 0,1 \text{ Pa.s}$$

$$1 \text{ mPa.s} = 1 \text{ cP}$$

Pour souci de continuité, actuellement, la viscosité dynamique des lubrifiants est exprimée en « millipascal.seconde » (mPa.s) ou (cPo).

II-1-2- Viscosité cinématique :

C'est la caractéristique fondamentale d'une huile lubrifiante. Pratiquement la viscosité cinématique est définie par la mesure du temps d'écoulement d'un certain volume d'huile dans un tube capillaire.

Il existe une relation entre les deux viscosités cinématique et dynamique :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (6)$$

Avec :

ν : La viscosité cinématique

η : La viscosité dynamique

ρ : La masse volumique de l'huile

L'unité de viscosité cinématique, dans le système SI, est le mètre carré par seconde (m^2/s) mais, dans la pratique, c'est le sous multiple, « le millimètre carré par seconde (mm^2/s) » qui est utilisé. Ce qui n'est autre que la surface recouverte par l'huile en une seconde.

Dans le système CGS, l'unité était le cm^2/s , désignée le stokes (St) mais, par raison de commodité, c'était le sous multiple, « le centistokes » (cSt) qui était employé pour les huiles. A noter que la viscosité cinématique de l'eau à 20 °C est de 1 cSt.

Les relations entre les unités SI et CGS sont :

$$1 \text{ m}^2/\text{s} = 10^4 \text{ St ou } 1 \text{ St} = 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s} = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$$

$$1 \text{ mm}^2/\text{s} = 1 \text{ cSt}$$

La mesure de la viscosité cinématique des lubrifiants est faite en utilisant un viscosimètre à capillaire, elle est généralement effectuée aux deux températures de 40 et de 100 °C.

II-1-3- Indice de viscosité :

Comme nous l'avons dit précédemment : la viscosité varie avec la température mais cette variation n'est pas la même pour toutes les huiles. L'indice de viscosité ou VI est un nombre conventionnel qui traduit l'importance de cette variation de la viscosité avec la température. C'est une grandeur sans dimension. Plus le VI est élevé, plus faible est la variation de la viscosité lorsque la température s'élève.

L'indice de viscosité des huiles est étroitement lié à leur nature chimique :

- ✓ les hydrocarbures paraffiniques possèdent des VI élevés,
- ✓ les hydrocarbures naphéniques possèdent des VI moyens,
- ✓ les hydrocarbures aromatiques possèdent des VI faibles.

De manière pratique, on détermine le VI à partir des mesures de viscosité cinématiques effectuées respectivement à 40 et à 100 °C, soit en utilisant des tables ASTM, soit en utilisant une autre méthode de calcul selon la norme NF T 60-136

II-2- Propriétés d'écoulement à basse température

II-2-1- Point d'écoulement :

C'est la plus basse température à laquelle une huile coule encore lorsqu'elle est refroidie, sans agitation, dans des conditions normalisées. Le point d'écoulement est exprimé en « degrés Celsius» (°C).

Pour l'utilisation d'huiles moteurs et transmissions, cette caractéristique ne constitue pas un critère de sélection déterminant ; en revanche, pour le formateur, elle est primordiale pour le choix des huiles de base.

II-2-2- Viscosités CCS, Brookfield :

La viscosité à basse température des huiles moteurs est mesurée sur le viscosimètre dynamique rotatif CCS (ASTM D2602) pour simuler le cisaillement de l'huile dans les paliers lors du démarrage à froid du moteur. Pour des huiles pour engrenages et des fluides pour boîtes de vitesses, la viscosité est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield (ASTM D2983).

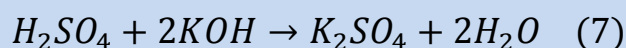
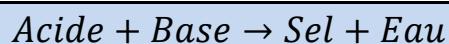
III- CARACTERISTIQUES CHIMIQUES ET ANALYSES [4] [5] [6]

III-1- Indice de basicité (BN) :

Le BN exprime la réserve totale d'alcalinité de l'huile. Il est exprimé en "mg" de KOH/g d'échantillon.

La basicité est moins importante dans les huiles essences que dans les huiles diesels car les gazoles contiennent du soufre en quantité plus ou moins importante. La combustion du soufre dans le moteur entraîne la formation d'oxyde de soufre. En

présence d'eau, les oxydes de soufre se transforment en acide sulfurique qui attaquera des pièces métalliques. D'où l'importance d'une réserve d'alcalinité assez importante dans les huiles diesels pour la neutralisation de l'effet de la formation d'acides selon la réaction suivante :



III-2- Taux de Cendres :

La teneur en cendres d'une huile est le pourcentage en masse du résidu recueilli après calcination complète de l'échantillon dans des conditions bien déterminées. Elle donne une indication globale sur la présence d'additifs à base de Ba, Ca, Mg, K, Na et Zn dans l'échantillon. Elle est exprimée en % de masse.

III-3- Point d'éclair :

C'est la température minimale à laquelle il faut porter un produit pétrolier ou un autre fluide combustible pour que les vapeurs émises s'allument spontanément et pendant un bref instant en présence d'une flamme nue. Cette caractéristique est toujours prise en compte dans les spécifications des lubrifiants pour des raisons de sécurité.

Il existe deux méthodes pour mesurer le point d'éclair :

- ✓ Méthode en VASE OUVERT CLEVELAND (ASTM D-92) pour les huiles lubrifiantes.
- ✓ Méthode en VASE CLOS (ASTM D 93) pour les huiles combustibles.

La grandeur trouvée est exprimée en « degrés Celsius » (°C).

III-4- Corrosion cuivre :

L'épreuve de corrosion du cuivre permet de déceler et d'évaluer l'action corrosive sur le cuivre des lubrifiants. L'essai est décrit par la norme ASTM D130.

III-5- Teneur en métaux : [10]

La mesure de la teneur en métaux contenus dans le lubrifiant permet de vérifier tout simplement la conformité du produit livré au cahier de charge. Pour un lubrifiant usagé, elle permet de détecter les anomalies des mécanismes lubrifiés. Cette mesure se fait par spectrométrie.

En effet la spectrométrie d'émission est une technique utilisant la mesure d'absorption ou d'émission d'intensité lumineuse dans un domaine spectral allant des rayons X à l'infrarouge moyen, d'une longueur d'onde moyenne allant d'un millimicron à 25 micromètres

Elle se repose sur l'excitation, à l'aide d'énergie suffisante de l'environnement électronique des atomes, pour faire passer un ou plusieurs électrons à un niveau d'énergie supérieur. Au retour à l'état fondamental, ces électrons restituent leur énergie supplémentaire sous la forme d'énergie rayonnante dont l'intensité est mesurée. L'intensité de la raie spectrale correspond à un nombre d'atomes émetteurs, et nous donne la concentration en métal.

DEUXIEME PARTIE : TRAVAUX PERSONNELS

CHAPITRE III : ETUDE COMPARATIVE D'ECHANTILLONS D'HUILES

Pour procéder à une étude comparative d'échantillons d'huiles neuves et usagées, nous allons déterminer les propriétés physico-chimiques suivantes :

- ☒ Couleur
- ☒ Densité
- ☒ Etude de la tendance chimique prépondérante des huiles neuves
- ☒ Viscosité cinématique à 40 °C et à 100 °C
- ☒ Point d'éclair
- ☒ Point d'écoulement
- ☒ Indice de basicité B.N
- ☒ Corrosion lame de cuivre
- ☒ Taux de cendres
- ☒ Dilution gazoline
- ☒ Métaux : Zn, Ca

I - HUILES NEUVES

I-1- Origine des huiles [8]

Les échantillons soumis à la présente étude ont été fournis gracieusement par la société Malagasy Oil Company (MOCO), installée dans la zone portuaire de Toamasina. Ce sont des produits fabriqués localement, et qui ont les caractéristiques suivantes :

- le premier échantillon est une huile dénommée BP ENERGOL DS3 154 SAE40. Il a été élaboré dans le cadre du programme de fabrication du 08 Février 2007.
- la deuxième huile est le BP VANELLUS C6 15W40 issue du programme de fabrication du 19 Février 2007.

Dans le cadre de la présente étude, nous avons sélectionné deux types d'huiles de nature différente :

- La première (SAE40) est une huile monograde pour moteur diesel dotée de propriétés détergentes élevées, conçue pour la lubrification des moteurs à piston fourreau de grande puissance, fonctionnant à régime élevé, et alimentés aux distillats. La réserve d'alcalinité de l'huile (≥ 15 mg de KOH/g) est suffisante pour qu'on puisse l'utiliser dans la plupart des moteurs alimentés aux distillats contenant jusqu'à 1,0 % de soufre.
- La seconde (15W40), est une huile multigrade, toujours pour moteur diesel, conçue pour la lubrification des moteurs de grandes puissances, fonctionnant à régime élevé.

I-2- Notations des échantillons

Les notations suivantes ont été utilisées pour désigner les différents échantillons: **A₁** pour le BP ENERGOL DS3 154 SAE 40 et **A₂** pour le BP VANELLUS C6 15W40.

I-3- Analyse de l'huile

Pour étudier l'huile neuve, nous avons analysé quelques propriétés physico-chimiques suivantes :

I-3-1- Couleur

Elle est déterminée selon la norme **ASTM D 1500**

- Principe :

Le principe est basé sur l'évaluation de la couleur de l'échantillon par comparaison à des verres colorés sur une échelle notée de 0,5 à 8. Si la couleur se situe entre deux verres, on note la plus foncée précédée de la lettre "**L**".

Les valeurs lues pour les échantillons **A₁** et **A₂** sont respectivement 6 et 3,5. En se référant à l'échelle on constate que l'échantillon **A₂** est plus clair que l'échantillon **A₁**.

I-3-2- Mesure de la Densité :

Elle est mesurée suivant la norme **ASTM D 1298**

- Principe :

La densité de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un aéromètre à la température de l'expérience. Le résultat obtenu est ensuite exprimé à 15 °C à l'aide de table de la CHAPELLE.

D'après cette table les densités à 15 °C respectives pour les échantillons **A₁** et **A₂** sont 0,902 et 0,884. On peut dire que l'huile monograde est plus dense que l'huile multigrade.

I-3-3- Etude de la tendance chimique prépondérante des huiles neuves [10] [11]

- Mesure d'Indice de réfraction "**n**" :

Elle est mesurée selon la norme **ASTM D 1747**

Dans notre cas, cette mesure se fait à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe.

La lecture directe sur cet appareil nous a donné les valeurs respectives de "**n**" 1,501 et 1,491 pour les échantillons **A₁** et **A₂**.

A partir des valeurs de "**n**" et de "**d**" on peut calculer le refractivity intercept « **RI** » et le facteur de caractérisation de Huang « **I** »

Le *tableau 5* ci-après résume les différents paramètres qui permettent de classer les échantillons d'huiles neuves étudiées.

Tableau 5 : Valeurs de RI et I des échantillons d'huiles neuves.

Echantillon	Indice de réfraction "n"	Densité "d"	Refractivity Intercept "RI"	Facteur de caractérisation de Huang "I"
A ₁	1,501	0,902	1,050	0,295
A ₂	1,491	0,884	1,049	0,290

Le *tableau 6* suivant nous donne l'intervalle des valeurs de **RI** pour les trois grandes familles chimiques des fractions pétrolières.

Tableau 6 : Caractéristiques des différents types d'huiles d'après Riazi-Daubert.

Famille chimique	Paraffinique	Naphténique	Aromatique
RI	1,048 – 1,050	1,030 – 1,046	1,070 – 1,105
I	0,267 – 0,273	0,278 – 0,308	0,298 – 0,362

Source : [2] [9]

D'après le *tableau 5*, les valeurs du **RI** obtenues sont 1,049 et 1,050 alors que celles du facteur de caractérisation de HUANG **I** sont 0,295 et 0,290. En comparant ces résultats aux valeurs données le *tableau 6*, nous pouvons dire selon les valeurs de RI que nos échantillons contiennent majoritairement des familles paraffiniques. La valeur de I trouvée n'est pas fiable pour affirmer cette appartenance chimique. En effet dans la méthode de HUANG les valeurs de **I** pour les paraffiniques et les naphténiques se recouvrent partiellement.

I-3-4- Mesures de la Viscosité cinématique à 40 °C et à 100 °C :

Elles sont entreprises selon la norme **ASTM D 445**

- Principe :

Le principe est basé sur la mesure du temps d'écoulement par gravité de l'huile à 40 °C et à 100 °C. Le tube capillaire est étalonné avec des liquides de viscosité connue.

Les valeurs obtenues sont respectivement 143,95 cSt et 14,42 cSt pour **A₁**; 104,89 cSt. et 14,26 cSt pour **A₂**. D'après ces valeurs on constate que l'échantillon **A₁** est plus visqueux que l'échantillon **A₂**. L'huile monograde contient donc des molécules plus lourdes que l'huile multigrade. Cette affirmation est vérifiée par les valeurs de la densité trouvée auparavant.

I-3-5- Mesure du Point d'éclair :

Il est effectué suivant la norme **ASTM D 92**

- Principe :

On élève de 5 °C par minute la température de l'huile. On présente une flamme de veilleuse tous les 2 °C. Le point d'éclair est la température où la première étincelle apparaîtra.

IL est à noter que dans notre cas, nous avons utilisé la méthode d'essai en vase ouvert.

La lecture sur le thermomètre nous donne des valeurs >258 °C et >250 °C respectivement pour les échantillons **A₁** et **A₂**. Ces valeurs signifient que l'échantillon **A₁** est moins volatil que l'échantillon **A₂**. La même explication avancée précédemment reste valable : l'huile monograde renferme des molécules plus lourdes que l'huile multigrade.

I-3-6- Mesure du Point d'écoulement :

Nous avons procédé selon la norme **ASTM D 97**

- Principe :

L'huile est refroidie progressivement dans un bain thermostaté. Le point d'écoulement est atteint lorsque l'huile ne coule plus pendant 5 secondes. On note la température correspondante.

Le thermomètre indique les valeurs -8 °C et -20 °C corresponda respectivement aux échantillons **A₁** et **A₂**. L'huile monograde se congèle plus vite que l'huile multigrade. D'une part nous avons la même explication que pour le point d'éclair et la viscosité ; d'autre part l'huile multigrade contient des additifs améliorateurs du point d'écoulement.

I-3-7- Mesure de la réserve d'alcalinité B.N :

Elle est déterminée suivant la norme **ASTM D 2896**

- Principe :

Le principe est basé par un titrage potentiométrique des composants basiques, contenus dans l'huile, par l'acide perchlorique.

Les valeurs données par le titrateur pour les deux types d'huiles **A₁** et **A₂** sont respectivement 16,38 mg KOH/g et 10,66 mg KOH/g. L'échantillon **A₁** possède une réserve d'alcalinité plus abondante que l'échantillon **A₂**. Ceci peut s'expliquer par la différence de nature des additifs ajoutés au cours de fabrication.

I-3-8- Épreuve de corrosion lame de cuivre :

Elle est décelée en suivant la norme **ASTM D 130**

- Principe :

Une lame de cuivre fraîchement polie est maintenue immergée à une température de 100 °C pendant 3 heures dans 30 mL d'échantillon. La lame de cuivre est ensuite retirée et son aspect est noté par comparaison avec une série de lames corrodées de référence.

La valeur "1b" coïncide avec la série pour les échantillons d'huile neuve **A₁** et **A₂**. Les deux types d'huiles se trouvent dans le domaine de "ternissure légère", c'est-à-dire qu'ils ne sont pas corrosifs vis-à-vis de la lame de cuivre.

I-3-9- Taux des Cendres :

Il a été mesuré en selon la norme **ASTM D 874**

- Principe :

Le principe est basé sur la carbonisation de l'huile suivie d'une attaque à l'acide sulfurique et calcination du résidu à 775 °C.

Après calcul, les valeurs trouvées pour les échantillons **A₁** et **A₂** sont respectivement 1,9% en masse (M) et 1,1% en masse (M).

Les deux échantillons d'huile neuve contiennent des matières minérales. Ces dernières proviennent des additifs ajoutés lors de la fabrication.

I-3-10- Teneur en métaux : Zn, Ca

Elle a été mesurée en selon la norme **ASTM D 4628**

- Principe :

Le principe est basé sur la spectrométrie d'absorption atomique. L'intensité de la raie spectrale correspond à un nombre d'atomes émetteurs, et nous donne la concentration en métal.

Les valeurs données par le spectromètre pour l'analyse des métaux tels que Zn et Ca correspondant à notre échantillon **A₁** et **A₂** sont mentionnées dans le *tableau 7* ci-après.

I-4- Résultats d'analyses

Le *tableau 7* ci- après récapitule toutes les caractéristiques analysées pour l'huile neuve.

Tableau 7 : Résultats d'analyse des huiles neuves

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES	A ₁	A ₂
Couleur	6	3,5
Densité à 15°C	0,902	0,884
Viscosité cinématique à 100°C (cSt)	14,42	14,26
Viscosité cinématique à 40°C (cSt)	143,95	104,89
Indice de viscosité VI	98	139
Point d'éclair (°C)	>258	>250
Point d'écoulement (°C)	-8	-20
B N (mg KOH/g)	16,38	10,66
Corrosion lame de cuivre	1b	1b
Taux de Cendres (%M)	1,9	1,1
Métaux : Zn (ppm)	699	1270
Ca (ppm)	-	2915

Pour mieux donner notre appréciation sur la qualité de l'huile neuve à étudier nous allons faire une comparaison avec des échantillons d'huiles produites par d'autres fabricants comme le Groupe British Petroleum (BP) et Petro-Canada. Nous avons pris le même type d'huile que les échantillons étudiés tels que l'ENERGOL DS3 154 du Petro-Canada et le BP Vanellus C6 Global du Groupe BP.

Les caractéristiques moyennes des produits sont données dans le *tableau 8* ci-après.

Tableau 8 : Caractéristiques moyennes des produits de référence

CARACTERISTIQUES MOYENNES	ENERGOL DS3 154	BP Vanellus C6 Global
Couleur	-	-
Densité à 15°C	-	0,886
Viscosité cinématique à 100°C (cSt)	14,00	14,20
Viscosité cinématique à 40°C (cSt)	139	-
Indice de viscosité VI	-	137
Point d'éclair (°C)	>200	>226
Point d'écoulement (°C)	-12	-36
B N (mg KOH/g)	15	8,3
Corrosion lame de cuivre	-	-
Taux de Cendres (%M)	-	1,5
Métaux : Zn (ppm)	-	-
Ca (ppm)	-	-

Source : [11] [12]

D'une part, la comparaison de **A₁** avec l'huile fabriquée par Petro-Canada nous permet de constater que :

- Les paramètres viscosité cinématique à 100 °C et réserve d'alcalinité sont respectivement similaires.
- Quant à la viscosité cinématique à 40 °C, sa valeur est légèrement supérieure. Cette différence est probablement due à la composition des bases utilisées.
- Au sujet du point d'éclair, il est supérieur à celle du Petro Canada. Cette huile présente une marge de sécurité plus sévère.
- En ce qui concerne le point d'écoulement, la valeur est supérieure à celle du Petro-Canada. Elle est spécifiée pour être utilisée dans un pays au climat plus chaud.

D'autre part, la comparaison de **A₂** avec celle manufacturée par le Groupe BP nous donne :

- Les paramètres : densité, viscosité cinématique à 100 °C, indice de viscosité, réserve d'alcalinité et taux de cendres sont respectivement similaires à ceux du Groupe BP.
- Pour les deux derniers paramètres, point d'éclair et point d'écoulement, leurs valeurs sont supérieures à celles du Groupe BP ; pourtant elles sont adéquates au pays tropical.

I-5- Conclusion partielle

Bref, en termes de qualité, les huiles produites par MOCO peuvent concurrencer celles des autres pays à savoir Angleterre et Canada.

II - HUILES USAGÉES

II-1- Origine de l'huile

Les échantillons d'huiles usagées ont été prélevés au niveau des centrales thermiques de la JIRAMA de Toamasina II et Toamasina III. Les données des *tableaux 9 et 10* fournissent tous les renseignements requis sur l'origine, l'organe lubrifié, la typologie du moteur, la durée de fonctionnement de l'huile et la période de vidange.

Pour les notations des huiles usagées ; nous avons procédé comme suit :

A'₁ : huile usagée de BP ENERGOL DS3 SAE 40

A'₂ : huile usagée de BP VANELLUS C6, prélevée à 100 h

A''₂ : huile usagée de BP VANELLUS C6, prélevée à 200 h

A'''₂ : huile usagée de BP VANELLUS C6, prélevée à 350 h (vidange)

Tableau 9 : Fiche d'identification de prélèvement de l'huile usagée A',

Matériel (marque, type)	: SULZER 16GV/40 de la centrale thermique de puissance 8000 KVA
Organe lubrifié (marque, type)	: Moteur
Lubrifiant	: BP ENERGOL DS3 154 SAE 40
Temps de service de l'organe (heure ou kilométrage)	:
Temps de service de l'huile (heure ou kilométrage)	:
Temps de service depuis le dernier appoint (heure ou kilométrage)	: 111 h
Nombre d'appoint d'huile	:
Date des appoints	: 13 Février 2007 (date de dernier appoint)
Quantité des appoints (Litre)	: 1 260 L (entre deux contrôles)
Responsable du prélèvement	:
Date du prélèvement	: 02 Mars 2007
Circonstance du prélèvement	<input checked="" type="checkbox"/> Hors vidange <ul style="list-style-type: none"> • Vidange • Incident
Référence de l'échantillon	:
Destinataire	:
Informations complémentaires	<ul style="list-style-type: none"> • Contrôle toutes les 100 h

Source : JIRAMA TOAMASINA II

Tableau 10 : Fiche d'identification de prélèvement de l'huile usagée A''₂

Matériel (marque, type)	: CATERPILLAR 3512B
Organe lubrifié (marque, type)	: Moteur 4 temps turbocompresseur ; refroidissement d'admission
Lubrifiant	: BP VANELLUS C6 15W40
Temps de service de l'organe (heure ou kilométrage)	:
Temps de service de l'huile (heure ou kilométrage)	: 350 h
Temps de service depuis le dernier appoint (heure ou kilométrage)	: 350 h
Nombre d'appoint d'huile	: 01
Date des appoints	: 25 Avril 2007
Quantité des appoints (Litre)	: 10 L
Responsable du prélèvement	:
Date du prélèvement	: 03 Mai 2007
Circonstance du prélèvement	<ul style="list-style-type: none"> • Hors vidange <input checked="" type="checkbox"/> Vidange • Incident
Référence de l'échantillon	:
Destinataire	:
Informations complémentaires	:

Source : JIRAMA TOAMASINA III

II-2- Nature

Les échantillons d'huiles usagées étaient du même type que les huiles neuves précédemment étudiées.

II-3- Analyse de l'huile

Pour étudier les échantillons d'huiles usagées, nous avons déterminé les mêmes caractéristiques physico-chimiques auxquelles nous avons ajouté la dilution gazoline.

II-3-1- Dilution gazoline :

Elle est déterminée selon la norme **ASTM D 322**

- Principe :

Le principe est basé sur une distillation et entraînement à la vapeur de l'huile usagée. La vapeur d'eau entraîne le gasoil contenu dans l'huile usagée. Le distillat est piégé entre le ballon et le réfrigérant. Comme le gasoil est moins dense que l'eau, il se trouve au dessus de la surface de l'eau. La quantité du gasoil contenu dans l'huile usagée est obtenue par la lecture directe des graduations correspondant au volume obtenu.

Nous avons trouvé la même valeur de 0,8% en volume pour les échantillons **A'₁** et **A''₂**.

II-4- Résultats d'analyses

Le *tableau 11* ci-après donne les résultats obtenus pour les différents échantillons d'huiles étudiés.

Tableau 11 : Résultats d'analyse de l'huile usagée

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES	A'₁	A'₂	A''₂	A'''₂
Couleur	-	-	-	-
Densité à 15 °C	0,912	0,891	0,894	0,896
Viscosité cinématique à 100 °C (cSt)	14,68	13,57	13,48	13,75
Viscosité cinématique à 40 °C (cSt)	126,56	99,83	97,20	100,01
Indice de viscosité VI	118	136	139	138
Point d'éclair (°C)	228	-	-	218
Point d'écoulement (°C)	-7	-21	-21	-22
B.N (mg KOH/g)	13,65	5,80	6,02	4,11
Corrosion lame de cuivre	2b	2a	2b	2c
Dilution Gazoline (%V)	0,8	-	-	0,8
Taux de Cendres (%M)	2,04	1,11	1,23	1,19

III - ETUDE COMPARATIVE

Notre démarche dans l'étude comparative est de confronter les valeurs des échantillons **A₁** et **A'₁** et celles des échantillons **A₂**, **A'₂**, **A''₂** et **A'''₂**

III-1- Interprétation des résultats d'analyses

Pour faciliter cette interprétation, nous allons regrouper dans le *tableau 12* ci-après les paramètres étudiés pour tous les échantillons d'huiles neuves et usagées.

Tableau 12 : Tableau comparatif des échantillons d'huiles neuves et usagées

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES	A₁	A'₁	A₂	A'₂	A''₂	A'''₂
Couleur	6	-	3,5	-	-	-
Densité à 15 °C	0,902	0,912	0,884	0,891	0,894	0,896
Viscosité cinématique à 100 °C (cSt)	14,42	14,68	14,26	13,57	13,48	13,75
Viscosité cinématique à 40 °C (cSt)	143,95	126,56	104,89	99,83	97,20	100,01
Indice de viscosité VI	98	118	139	136	139	138
Point d'éclair (°C)	>258	228	>250	-	-	218
Point d'écoulement (°C)	-8	-7	-20	-21	-21	-22
B.N (mg KOH/g)	16,38	13,65	10,66	5,80	6,02	4,11
Corrosion lame de cuivre	1b	2b	1b	2a	2b	2c
Dilution Gazoline (%V)	0	0,8	0	-	-	0,8
Taux de Cendres (%M)	1,9	2,04	-	1,11	1,23	1,19
Métaux : Zn (ppm)	699	-	1270	-	-	-
Ca (ppm)	-	-	2915	-	-	-

Couleur :

Par rapport à l'huile neuve, les échantillons d'huiles usagées présentent une couleur noire dont les valeurs sont supérieures à 8. Ce changement de couleur est dû d'une part aux résidus charbonneux et aux poussières et d'autre part aux combustibles imbrûlés et aux polluants métalliques.

Densité à 15 °C :

Pour l'échantillon d'huile usagée **A'₁** la densité mesurée est de 0,912 alors que pour les échantillons **A'₂**, **A''₂** et **A'''₂** nous avons trouvé respectivement 0,891, 0,894

et 0,896. Nous constatons que ces valeurs ont augmenté par rapport à celles des huiles neuves. De plus dans le cas des huiles usagées multigrades, la densité augmente aussi avec les heures d'utilisation de l'huile.

Nous pouvons expliquer ces résultats par la présence des polluants comme la poussière, des produits de combustion comme les matières charbonneuses et enfin des matières provenant des usures métalliques.

Viscosité cinématique:

D'une part, pour le cas de l'échantillon A'_1 les viscosités cinématiques à 40 °C et à 100 °C sont respectivement 126,56 cSt et 14,68 cSt. D'autre part celles des échantillons d'huile usagée A'_2 , A''_2 et A'''_2 mesurées à 40 °C sont respectivement 99,83 cSt, 97,20 cSt puis 100,01 cSt, , et 13,57 cSt, 13,48 cSt enfin 13,75 cSt celles déterminées à 100 °C.

On peut constater pour l'huile usagée monograde que la viscosité à 40 °C a diminué par rapport à celle de l'huile neuve alors que la viscosité à 100 °C augmentait.

Par ailleurs les viscosités cinématiques à 40 °C et à 100 °C des échantillons d'huile usagée multigrade ont diminué dans le cas général. Il est à noter qu'il y a une légère augmentation de ces dernières à 200 h.

La diminution des viscosités cinématiques pourrait être due à la forte présence de combustible imbrûlé suite à une mauvaise combustion dans l'huile et aussi au cisaillement du lubrifiant au cours d'utilisation.

La légère augmentation pourrait être le résultat de la compensation de l'effet de dilution par la forte teneur en matière charbonneuse dans l'huile à ce moment.

Indice de viscosité VI :

D'après les valeurs dans le *tableau 12*, l'indice de viscosité de l'huile usagée monograde augmente en comparant à celle de l'huile neuve tandis qu'elle reste constante pour les huiles usagées multigrades.

Cette augmentation de l'échantillon **A'₁** est due à la dégradation des additifs alors que la présence des additifs améliorateurs d'indice de viscosité dans l'huile multigrade pourrait maintenir l'indice de viscosité constante.

Le point d'éclair :

Pour les échantillons d'huile usagée monograde et multigrade, les valeurs obtenues sont respectivement 228 °C et 218 °C. On peut dire que par rapport à celle de l'huile neuve ces valeurs ont diminué.

La diminution est engendrée par la dilution par des carburants de l'huile suite à une mauvaise combustion dans la chambre.

Réserve d'alcalinité :

En ce qui concerne l'huile usagée monograde, après 111 h d'utilisation la réserve d'alcalinité a diminué par rapport à celle de l'huile neuve.

Pour le cas des huiles usagées multigrades, après 100 h, 200 h et 300 h d'utilisation les réserves d'alcalinités ont diminué de plus de la moitié par rapport à celle de l'huile neuve.

Cette diminution est due au fait de la réaction de neutralisation avec les acides provenant de l'oxydation de l'huile et de l'acide sulfurique produit par les gaz sulfureux.

Corrosion lame de cuivre :

Tous les échantillons d'huiles usagées, qu'ils soient monograde ou multigrade, se trouvent dans le domaine "ternissure modérée" : **2b** pour l'échantillon **A'₁** et **2a**, **2b** et **2c** respectivement pour les échantillons **A'₂**, **A''₂** et **A'''₂**.

Ceci s'explique par la présence des produits d'oxydation et des impuretés suite à la dégradation de l'huile. Cette dernière est fonction de l'heure d'utilisation de l'huile.

Dilution Gazoline :

La dilution passe de 0 à 0,8% en volume (V) pour les deux types d'huile usagée.

Cette proportion de dilution dans les huiles usagées est due aux carburants non brûlés dans la chambre. Ces derniers parvenaient à franchir le segment et se mélangeaient avec l'huile. D'où l'augmentation de la valeur de dilution gazoline selon les heures de service de l'huile.

Taux de cendres :

Le taux de cendres ne peut qu'augmenter. Les valeurs données dans le *tableau 12* vérifient bien cette augmentation pour les deux types d'échantillon d'huile usagée.

Elles proviennent de la dégradation des additifs apportés dans le mélange des huiles de base lors du « blending ».

III-2- Conclusion partielle

A partir de 200 h de service, l'huile a perdu une partie de ses propriétés d'origine. Ces variations sont plus significatives au niveau de la viscosité, de l'indice de viscosité et de réserve d'alcalinité d'où l'importance de ces paramètres en terme de suivi de l'huile en service.

CHAPITRE IV : TRAITEMENT DE L'HUILE USAGEE

I – PREPARATION DE L'ECHANTILLON D'ARGILE

I-1- Prélèvement de l'échantillon

Cet échantillon a été prélevé dans le site localisé à Ambatovy MORAMANGA, dans trois endroits différents peu distants les uns des autres. L'échantillon prélevé par technique de quartage a une masse totale de 10 kg.

I-2- Séchage

Après prélèvement l'échantillon est mis à sécher au soleil pendant une journée.

II – ACTIVATION DE L'ECHANTILLON D'ARGILE [13]

Pour améliorer la capacité de sorption de l'échantillon d'argile, nous avons procédé à deux types d'activation : activation thermique et activation chimique. L'activation d'une manière générale entraîne, dans un premier temps, le départ de l'eau de constitution et l'élimination des carbonates. Dans le second elle provoque une augmentation de la teneur en SiO_2 , une diminution de l'aluminium, du fer, du sodium, du magnésium du potassium et une disparition totale de manganèse.

II-1- Préparation de l'échantillon

500 g d'argile ont été déposés sur une colonne de tamis de diamètres de pores respectifs 8 ; 2 et 0,400 mm, laquelle est munie d'un vibreur. L'ensemble est soumis à la vibration jusqu'à ce qu'on récupère une quantité suffisante de matières fines. On répète la même opération pour l'ensemble de l'échantillon prélevé.

II-2- Activation thermique

L'échantillon ainsi préparé est posé dans un four chauffé graduellement à raison de 5 °C/30 mn, pour des températures variant de 120 à 180 °C. Ce traitement dure six heures.

II-3- Activation Chimique

L'échantillon ainsi activé, est introduit dans un réacteur de 2000 cm³ muni d'un réfrigérant, d'un agitateur et d'un thermomètre, puis on verse de la solution d'acide chlorhydrique à 5%.

Le mélange est alors chauffé à l'aide d'un bain marie à la température de 98 °C environ. La durée de ce traitement est de six heures. L'échantillon, est par la suite, filtré sur Büchner, puis lavé à l'eau distillée pour éliminer les ions chlorure. Le filtrat est ensuite testé à l'aide d'une solution saturée de nitrate d'argent. Le lavage s'arrête lorsqu'il n'y a plus de précipité blanc de chlorure d'argent,

Le diagramme ci-après nous explique les processus d'activation de l'échantillon ainsi préparé précédemment. (*Figure 4*)

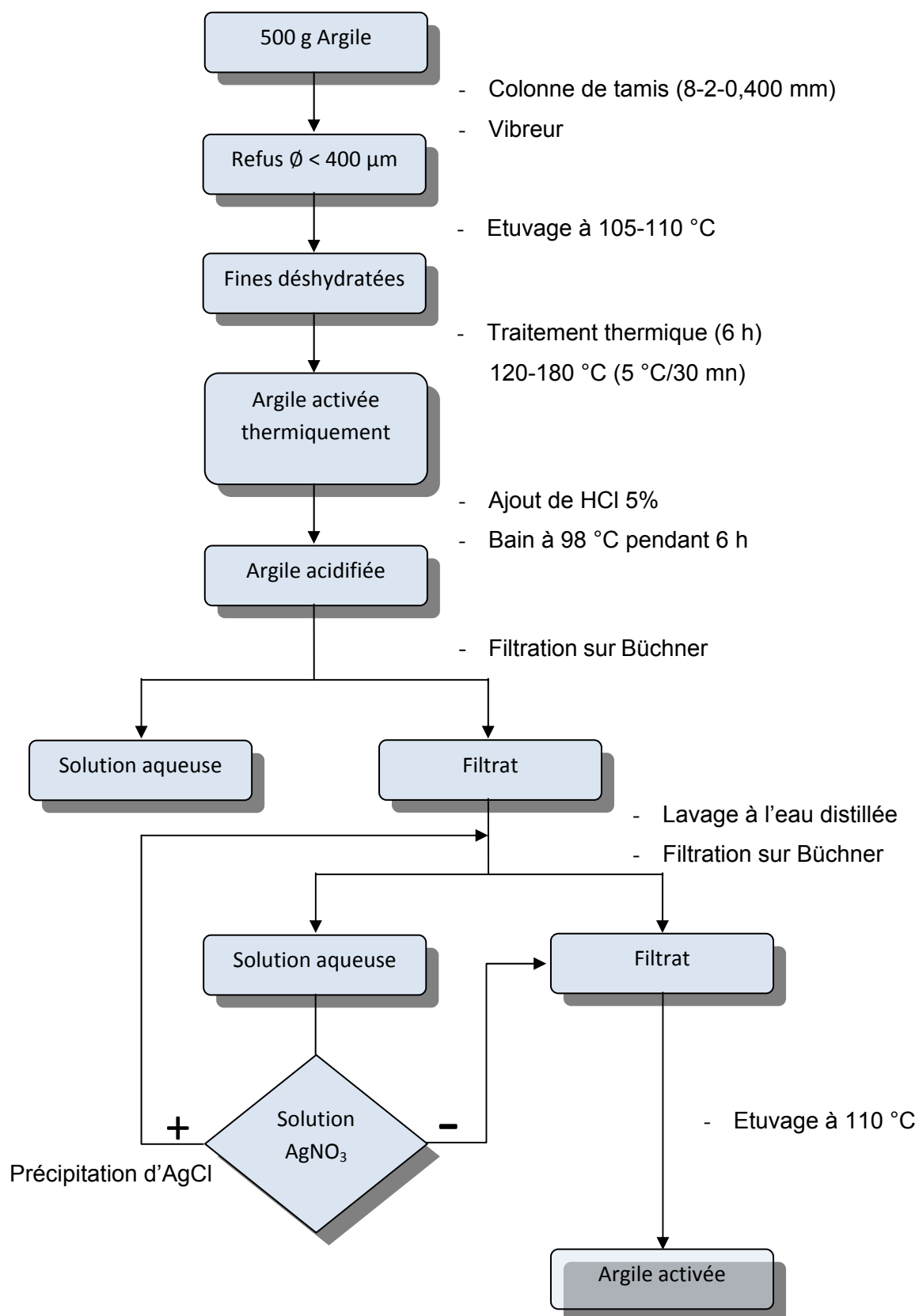


Figure 4 : Protocole de préparation de l'adsorbant

III – TRAITEMENT DE L'HUILE USAGÉE

Le traitement des échantillons d'huile usagée a été fait de deux manières différentes. Les échantillons A'_2 , A''_2 et A'''_2 sont traités sur un lit fixe d'argile activée thermiquement. Par contre l'échantillon A'_1 est traité sur un lit fixe d'argile activée à la fois thermiquement et chimiquement.

III-1- Traitement des huiles usagées A'_1

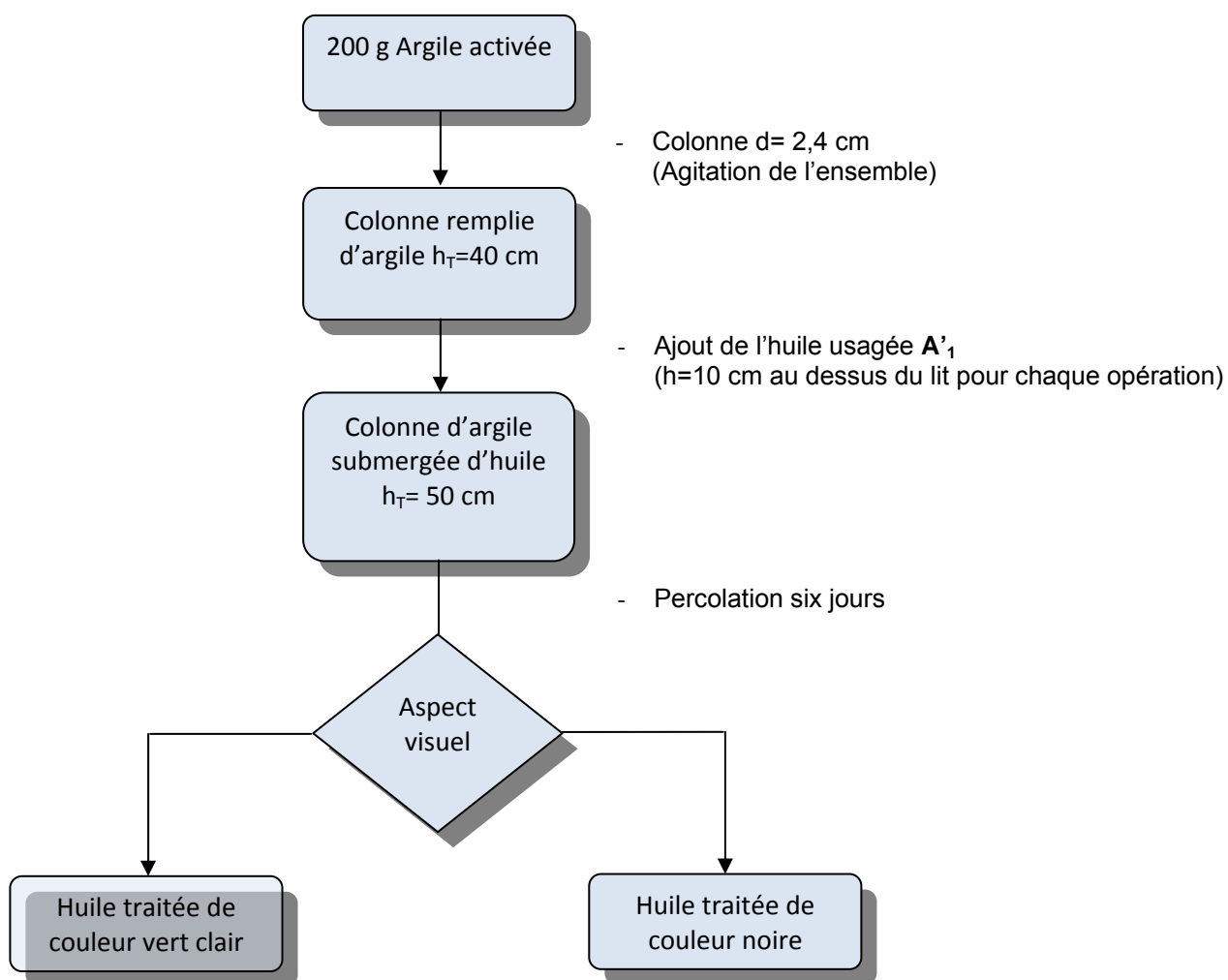


Figure 5 : Protocole de traitement de A'_1

III-2- Traitement des échantillons A'_2 , A''_2 et A'''_2

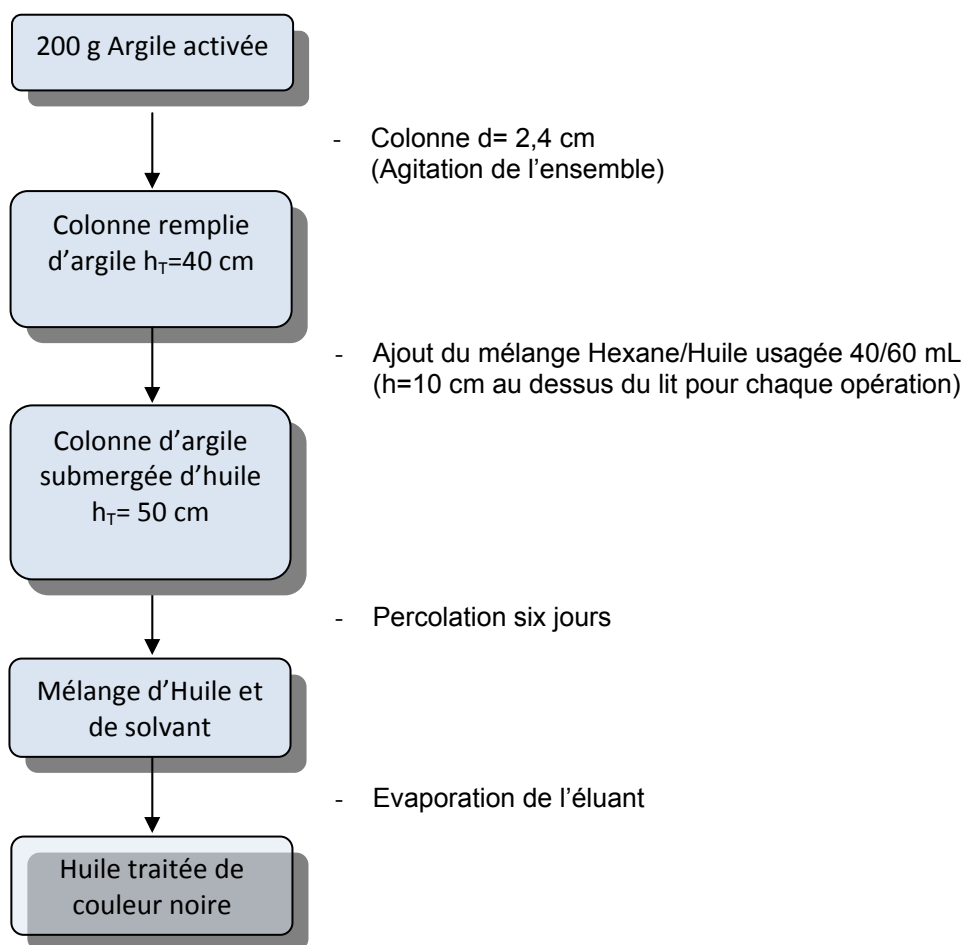


Figure 6 : Protocole de traitement du mélange A'_2 , A''_2 et A'''_2

III-3- Caractéristiques des huiles traitées

Selon le mode de traitement nous avons obtenu : deux fractions pour la première et une seule pour la seconde. Notons respectivement B_{11} , B_{12} les deux fractions obtenues lors du raffinage de A'_1 , et B_2 pour la seconde fraction obtenue après raffinage de A'_2 , A''_2 et A'''_2

Les caractéristiques des huiles traitées sont données dans le *tableau 13* ci-après.

Tableau 13 : Caractéristiques des huiles après traitement

PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES	B₁₁	B₁₂	B₂
Aspect visuel	Vert très clair	Noir	Noir
Viscosité cinématique à 100 °C (cSt)	10,97	11,42	7,24
Viscosité cinématique à 40 °C (cSt)	94,13	101,48	39,76
Indice de viscosité VI	101,1	98	147
Réserve d'alcalinité BN (mg KOH/g)	0,000	0,000	1,92
Métaux :			
Zn (ppm)	<500	<500	<500
Ca (ppm)	<500	<500	<500

Aspect visuel :

D'après le *tableau 13*, l'échantillon **B₁₁** présente un aspect vert clair alors que la fraction **B₁₂** est noire. Les matières charbonneuses sont retenues par le lit d'adsorbant jusqu'à la saturation de celle-ci. L'échantillon **B₂** a un aspect noir ; le lit d'adsorbant ne peut pas retenir les polluants car il commence à saturer.

La viscosité :

Les valeurs dans le tableau montrent que les viscosités cinématiques de l'huile traitée diminuent. Cette diminution nous informe qu'une certaine quantité des matières polluantes est adsorbée par l'argile.

Indice de viscosité :

Il en est de même pour l'indice de viscosité. On remarque aussi qu'elle diminue pour l'huile traitée par comparaison avec celle de l'huile usagée. Cette diminution est fortement liée à celle de la viscosité.

Réserve d'alcalinité :

La réserve d'alcalinité est nulle pour les trois échantillons. Cela peut provenir de l'adsorption des composés basiques contenus dans l'huile par le lit fixe d'argile. A cela s'ajoute la neutralisation de ces composés par les sites acides du lit.

Métaux :

Pour les trois échantillons, les valeurs obtenues sont tous inférieures à la limite de détection de l'appareil. La plupart des métaux sont échangés par le traitement.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE

Cette étude nous a permis de nous familiariser aux diverses techniques d'analyse d'un laboratoire spécialisé en lubrifiant. Il s'agissait de mesurer les paramètres tels que la couleur, la densité, la viscosité cinématique, l'indice de viscosité, le point d'éclair, le point d'écoulement, la réserve d'alcalinité, la corrosion lame de cuivre, la dilution gasoline, le taux de cendres, l'indice de réfraction, la teneur en métaux. Ce travail nous a apporté une meilleure connaissance des propriétés physico-chimiques des lubrifiants neufs et usagés.

L'évaluation des propriétés des huiles a permis d'évoquer les points suivants :

- La valeur du « Refractivity Intercept , RI » confirme la nature paraffinique des huiles neuves étudiées.
- La comparaison des huiles fabriquées par MOCO et celles fabriquées par d'autres pays comme l'Angleterre ou le Canada, montre que les paramètres : densité à 15 °C, viscosité cinématique, indice de viscosité et réserve d'alcalinité sont semblables pour des échantillons de même dénomination
- L'étude comparative de l'huile neuve et l'huile usagée nous a aidés à identifier les différents polluants existant dans l'huile usagée.
- Les caractéristiques de la fraction **B₁₁** de l'huile, obtenue après traitement ont montré qu'elles sont proches de celles de l'huile de base **SN** selon les renseignements fournis par le fabricant.
- Lors d'un essai de valorisation de l'huile usagée, nous avons constaté qu'une partie des matières charbonneuses, des produits d'oxydations et les éléments métalliques est retenue par le lit d'adsorbant.

Les résultats obtenus sont encourageants et pourraient encore être améliorés. Dans cette optique, nous proposons les améliorations suivantes :

- augmenter la quantité d'adsorbant par rapport aux échantillons pour avoir un meilleur traitement.
- Augmenter la granulométrie pour diminuer le temps de percolation.

- Faire une étude de la structure chimique de l'argile afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption de l'huile sur le lit d'adsorbant.
- Combiner le traitement avec d'autres méthodes de séparation comme centrifugation et décantation.
- Faire une analyse par RMN et spectrométrie de masse pour avoir des informations supplémentaires sur la nature chimique des lubrifiants.

ANNEXE : PARTIE EXPERIMENTALE

I – COULEUR

I-1- Matériels utilisés

- Colorimètre LOVIBON
- Trois éprouvettes

I-2- Mode opératoire

- On remplit l'éprouvette avec la prise d'essai à examiner sur une hauteur d'au moins 50 mm.
- On place deux éprouvettes remplies d'eau distillée jusqu'à une hauteur de 50 mm dans les deux compartiments latéraux du colorimètre au travers duquel les verres étalons de couleurs seront observés.
- On couvre les trois éprouvettes pour les mettre à l'abri de toute lumière extérieure.
- On allume la lampe et on compare la couleur de la prise d'essai avec celle des verres étalons.
- On détermine celles dont la couleur s'harmonise le mieux avec la prise d'essai.

II – DENSITE

II-1- Matériels utilisés

- Aréomètre
- Eprouvette
- Thermomètre
- Papier filtre

II-2- Mode opératoire

- On verse avec précaution la prise d'essai dans l'éprouvette propre et sec de façon à éviter la formation de bulles gazeuses ou en éliminant celle-ci avec du papier plié.
- On plonge avec précaution l'aréomètre au sein du liquide et après l'équilibre, on le fait descendre de deux divisions dans le liquide.
- On attend suffisamment longtemps pour que l'aréomètre soit complètement au repos.
- Quand l'aréomètre au repos flotte librement et que la température de la prise d'essai est constante à 0,2 °C près, on procède à la lecture.
- On effectue encore une autre détermination et on calcule la moyenne des deux lectures ainsi que la moyenne des températures obtenues au cours des deux déterminations.
- On utilise la table de conversion, table de la CHAPELLE, permettant d'exprimer à 15 °C la densité lue et corrigée suivant le cas.

III – VISCOSITE CINEMATIQUE À 40 °C ET À 100 °C

Durant notre expérience nous avons utilisé deux bains viscosimétriques, l'un réglé à 40 °C et l'autre à 100 °C, et deux viscosimètres de type UBBELHODE pour la mesure de l'huile neuve et de type CANNON FENSKE pour l'huile usagée.

III-1- Matériels utilisés

- Bains viscosimétriques
- Viscosimètre UBBELHODE
- Viscosimètre CANNON FENSKE à écoulement renversé
- Thermomètre
- Chronomètre
- Poire

III-2- Mode opératoire

- Les bains sont chauffés au préalable jusqu'à ce que la température de l'essai soit atteinte. Cette température sera maintenue à 0,01 °C près durant tout l'essai.
- L'échantillon est agité rigoureusement et filtré dans un récipient en verre propre et sec à travers un tamis de 75 micromètre d'ouverture de maille.
- Les mesures sont effectuées à l'aide d'un viscosimètre UBBELHODE pour les huiles neuves et CANNON FENSKE celles des huiles usagées.

Dans les deux cas on effectue deux mesures, et si les deux mesures n'excèdent pas une différence de 0,35%, on prend la valeur moyenne.

IV – POINT D'ÉCLAIR

IV-1- Matériels utilisés

- Appareil CLEVELAND LAUDA HERZOG 200 en vase ouvert
- Coupelle
- Thermomètre

IV-2- Mode opératoire

- On homogénéise l'échantillon par une agitation vigoureuse.
- On remplit la coupelle de telle façon que le haut du ménisque de l'échantillon affleure, à la température ambiante, le niveau de la ligne de remplissage.
- On met la coupelle sur la plaque chauffante de l'appareil, on place le thermomètre.
- La vitesse de chauffe de l'huile doit être de 14 à 16 °C/mn jusqu'à ce qu'on ait atteint une température inférieure de 56 °C à celle du point d'éclair présumé. On règle le thermostat selon les objectifs. Ensuite, on diminue la

vitesse de chauffage pour atteindre, 5 à 6 °C/mn, 28 °C avant la température présumée du point d'éclair.

- On présente la flamme de la veilleuse tous les 2 °C, elle doit traverser la coupelle en passant par son centre, à 56 °C avant la température présumée du point d'éclair.
- On prend comme point d'éclair la température à laquelle apparaît un éclair en un point quelconque de la surface du liquide.
- On arrête immédiatement le chauffage et on laisse la coupelle se refroidir avant de la nettoyer.

V – POINT D'ÉCOULEMENT

V-1- Matériels utilisés

- Appareil COESFELD CAPP
- Tube à essai à fond plat portant un trait de repère
- Thermomètre
- Bouchon
- Joint

V-2- Mode opératoire

- On verse de l'huile dans le tube à essai à fond plat jusqu'au trait circulaire puis on renferme hermétiquement le tube avec le bouchon muni d'un thermomètre.
- On place l'ensemble à l'intérieur de la jaquette de l'appareil.
- On commence la mesure à une température multiple de 3 °C et d'au moins 12°C supérieure à celle du point d'écoulement présumé.
- On examine le tube à essai toutes les fois que la température baisse de 3 °C. Pour chaque examen, on sort avec précaution le tube de la jaquette et on l'incline juste assez pour constater s'il y a encore un mouvement de l'huile.

L'opération complète de l'enlèvement et de la remise en place ne doit pas dépasser 3 secondes.

- Si l'huile n'a pas cessé de couler quand la température est de 10 °C, on place le tube à essai dans la jaquette d'un second bain réglé à -15 °C et -18 °C. Si l'huile n'a pas cessé de couler à -6 °C, on place le tube à essai dans un bain réglé à -32 °C et -35 °C et ainsi de suite.
- On continue l'essai de la même manière jusqu'à ce que la surface de l'huile ne se déforme pas pendant les 5 secondes durant lesquelles le tube est maintenu horizontalement. On prend cette température comme point d'écoulement.

VI – RESERVE D'ALCALINITE

VI-1- Matériels utilisés

- Appareil METTLER TOLEDO DL 50
- Imprimante
- Balance de précision METTLER TOLEDO AB 204-S
- Flacon
- Éprouvettes
- Micropipette

VI-2- Mode opératoire

- On met l'appareil sous tension.
- On pèse une prise d'échantillon dans un flacon jetable de 100 mL.
- On y ajoute 40 mL de chlorobenzène et 20 mL d'acide acétique glacial.
- On met le flacon et son contenu sur un support.
- On y plonge la conduite de réactif.
- On y plonge l'électrode combinée DG 113.
- le test s'effectue automatiquement.

VII – CORROSION LAME DE CUIVRE

VII-1- Matériels et réactifs utilisés

- Bombe d'essai.
- Bain thermostatique.
- Thermomètre.
- Lame de cuivre.
- Porte lame.
- Lames corrodées de référence.
- Tube à essai de 150 mm de longueur et 25 mm de diamètre.
- Tube à essai plat.
- Pince en acier inoxydable.
- Papier abrasif au carbure de silicium.
- Papier filtre.
- Verre de montre.
- Poudre de carbure de silice.
- Coton hydrophile pharmaceutique.

Les réactifs utilisés sont :

- Acétone exempt de soufre.
- Toluène

VII-2 -Mode opératoire

- On chauffe le bain thermostatique jusqu'à ce que la température soit de 100 °C \pm 1 °C avant de commencer l'essai.

VII-2-1- Préparation de la lame de cuivre

- On élimine toutes les tâches sur les deux faces et les quatre tranches de la lame de cuivre en utilisant du papier au carbure de silicium. Pour faciliter le polissage, on utilise le porte-lame et on place une feuille abrasive sur une surface plane qu'on humecte avec du solvant de nettoyage.
- On immerge ensuite la lame dans du toluène.
- On prend la lame dans le toluène, en la protégeant du contact des doigts à l'aide de papier filtre.
- On polit successivement les quatre tranches avec de la poudre de carbure de silicium.
- On prélève la poudre dans un verre de montre propre, au moyen du tampon de coton hydrophile imbibé de quelques gouttes de solvant de nettoyage.
- On élimine ensuite toutes les poussières métalliques en frottant énergiquement avec des tampons de coton propre, jusqu'à ce qu'un tampon neuf ne se salisse plus.
- On fixe immédiatement la lame propre au couvercle de la bombe placée sur un support approprié.
- On immerge la lame propre dans un échantillon placé dans le récipient d'essai.

VII-2-2- Déroulement de l'essai

- Dans le tube à essai parfaitement propre et sec, on introduit 30 mL de prise d'essai, et on y fait glisser une lame de cuivre dans la minute qui suit le polissage final.
- On introduit le tube à essai dans la bombe d'essai et on le place dans le bain maintenu à $100\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Après $3\text{ h} \pm 5\text{ mn}$ on examine la lame.

VII-2-3- Examen de la lame

- On vide le contenu du tube à essai dans un bécher de 150 mL.
- On retire immédiatement la lame avec des pinces en acier inoxydable.

- On la plonge dans du toluène, on la retire et on la sèche avec du papier filtre sans cendres, puis on la compare avec les lames corrodées types. L'aspect de la lame après expérience, est comparé avec celui du tableau suivant :

1a	1b	2a	2b	2c	2d	2e	3a	3b	4a	4b	4c
Ternissure légère		Ternissure modérée					Ternissure foncée		Corrosion		

VIII – TAUX DE CENDRES

VIII-1- Matériels utilisés

- Four électrique NABER
- Réchaud électrique
- Dessiccateur
- Balance de précision METTLER TOLEDO AB 204-S
- Creuset en porcelaine
- Pince en acier
- Micropipette

VIII-2- Mode opératoire

- On chauffe un creuset de dimension approprié à la prise d'essai à 750 ± 50 °C pendant 10 mn au moins.
- On laisse refroidir dans le dessiccateur.
- On le pèse à 0,1 mg près et on note le poids "A".
- On pèse dans le creuset une prise d'essai à 0,1 mg près et on note le poids de la prise d'essai "P".
- On chauffe le creuset sur une plaque électrique jusqu'à ce que les vapeurs émises s'enflamment à l'aide d'un brûleur. Après la combustion on continue et on chauffe jusqu'à cessation du dégagement de fumée.

- On laisse refroidir le creuset à la température ambiante, puis on mouille tous les résidus en ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré.
- On chauffe l'ensemble avec précaution sur la plaque électrique jusqu'à cessation de dégagement de la fumée.
- On place le creuset dans le four à 775 °C pendant 30 mn.
- Après on le laisse se refroidir à la température ambiante et on ajoute trois gouttes d'eau distillée et dix gouttes d'acide sulfurique dilué deux fois dans l'eau distillée.
- On mouille entièrement le résidu en déplaçant le creuset.
- On chauffe sur la plaque électrique jusqu'à cessation du dégagement de fumée en prenant soin qu'aucune ébullition ne se produise entraînant la projection de cendre hors du creuset.
- On laisse refroidir le creuset à la température ambiante dans le récipient de refroidissement.
- On pèse le creuset et le résidu à 0,1 mg près et on note le poids "B".
- On place à nouveau le creuset dans le four à 775 °C pendant 30 mn.
- On laisse refroidir comme précédemment et peser à nouveau l'ensemble creuset plus résidu à 0,1 près et on note le poids.
- On répète les phases de chauffage-refroidissement et pesée jusqu'à ce que l'écart entre deux pesées ne dépasse pas 1 mg.
- On retient le dernier poids et on note ce poids "C".

IX – DILUTION GAZOLINE

IX-1- Matériels utilisés

- Ballon
- Chauffe ballon
- Réfrigérant
- Piège de distillat
- Pierre ponce

- Eprouvette graduée

IX-2- Mode opératoire

- On homogénéise l'échantillon par une agitation vigoureuse.
- On mesure 25 mL d'échantillon dans une éprouvette graduée de 25 mL puis on transvase ces 25 mL dans un ballon de 1 L en égouttant l'éprouvette au maximum.
- On rince l'éprouvette avec de l'eau chaude jusqu'à ce qu'il ne reste qu'une quantité négligeable d'huile dans l'éprouvette.
- On verse ces rinçages dans le ballon et on complète avec de l'eau pour obtenir un volume d'environ 500 mL.
- On ajoute de la pierre ponce puis on verse 5 mL d'acide chlorhydrique concentré dans le ballon afin d'éviter les soubresauts au début de l'élévation de la température.
- On chauffe le ballon de telle sorte que l'ébullition commence 10 mn après la mise en chauffe. Après l'ébullition on règle le thermostat pour que le distillat condensé s'écoule à raison de 1 à 3 gouttes par seconde.
- On fait la lecture du volume du distillat à 5 mn, 15 mn et 30 mn et toutes les 15 mn jusqu'à la fin de l'essai.
- On fait la lecture définitive 30 mn après l'arrêt du chauffage.

X – INDICE DE REFRACTION

X-1- Matériels utilisés

- Réfractomètre d'Abbe
- Micropipette
- Becher
- Coton
- Hexane

- Lampe à diode blanche
- Thermomètre

X-2- Mode opératoire

- On relève le prisme d'éclairage.
- On nettoie la plaque de verre avec un coton imbibé d'acétone.
- On place quelques gouttes de l'échantillon sur la face nue du prisme de mesure puis on rabat le prisme d'éclairage.
- On oriente bien la source lumineuse extérieure vers la fenêtre d'entrée.
- En tournant le grand bouton, on amène la zone sombre inférieure vers le milieu du champ. On fait disparaître la frange colorée qui sépare la zone sombre de la zone claire en faisant tourner le bouton de compensation (petit bouton), de telle sorte que la ligne limite paraisse nette et incolore.
- En agissant de nouveau sur le grand bouton, on amène la ligne limite de pénombre, exactement au point de croisement des deux fils de réticule.

L'indice mesuré est lu sur le trait vertical qui se place au milieu des échelles, dans la partie inférieure du champ.

XI – TENEUR EN METAUX

XI-1- Matériels utilisés

- Spectromètre d'absorption atomique SOOLAR M Série
- Balance de précision METTLER TOLEDO AB 204-S
- Flacons de 100mL pour échantillon
- Ordinateur de bureau
- Imprimante

XI-2- Mode opératoire

- On prépare des solutions mères de 100 ppm à partir des solutions mères de 5000 ppm.
- On prépare les solutions étalons à partir des solutions mères (100 ppm).
- On prend quelques grammes d'huile à analyser puis on ramène le poids total de la solution à environ 50 g en ajoutant du xylène.
- On adapte la lampe de cathode de métal à analyser.
- On trace la courbe d'étalonnage à partir des solutions étalons.
- On procède à l'analyse des échantillons.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **ADEME.** – « *Rapport d'activité de la Commission Nationale des aides* ». FILIERE HUILES USAGEES, 2004. Disponible sur : <http://www.ademe.fr/htdocs/actualite/operation_vidange_propre/pdf/ADEME-Plaquette_information.pdf> (consulté le 11.04.2008).

- [2] **RAZAFINDRAVAO Sébastienne.** – « Contribution à l'étude physico-chimique d'échantillons d'huiles neuves et d'huiles usagées. Essais de valorisation des huiles usagées ». Mémoire de D.E.A en Chimie, Option Chimie Physique, Faculté des Sciences. Antananarivo : Université d'Antananarivo, 2007, 72p.

- [3] **M. Jean AYEL.** – « *Les lubrifiants* ». Cours à l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs. Octobre 1993. 45-55p.

- [4] **GUIBET J. C.** – « *Caractéristiques des lubrifiants automobiles* ». Technique de l'ingénieur. K 325

- [5] **M. Claude GUERIN.** – « *Formation en lubrifiants* ». Antananarivo, le 07 juillet 2003. 60p. Document interne OMH.

- [6] **BP.** – « *Programme de formation à la technologie des lubrifiants industriels* ». 216p. Document interne MOCO.

- [7] **M. Jean-Marie LEMARCHAND.** – « *Raffinage des huiles de base* ». Cours à l'Ecole Nationale Supérieure du Pétrole et des Moteurs. Octobre 1993. 3-17p.

- [8] **PETRO-CANADA.** – « *Guide des lubrifiants : Au-delà des normes d'aujourd'hui* ». [en ligne]. Rév. 01.2007. 214p. Disponible sur : <<http://www.petro-can.ca/pdfs/frelube.pdf>> (consulté le 17.11.2007).

- [9] **RABENAHY P. G.** – « *Contribution à l'étude physico-chimique de quelques échantillons de lubrifiants utilisés à Madagascar. Étude rhéologique et détermination des paramètres structuraux par RMN 1H et ^{13}C* ». Thèse. Doctorat du Troisième Cycle. Antananarivo : Université d'Antananarivo, 2002, 111p.
- [10] <<http://www.emse.fr/spip/IMG/pdf/specatom.pdf>> (consulté le 05.05.2009).
- [11] <<http://www.bpoil.co.za/products/engine/vanellus/c6classic.htm>> (consulté le 05.05.2009).
- [12] <<http://www.bp.com/sectiongenericarticle.do?categoryId=9016396&contentId=7029117>> (consulté le 05.05.2009).
- [13] **F. Mohellebi, A. Bouchehou, N. Harbi, R. Hadjoudj et C.E. Chitour.** – « *Etude de la purification d'huiles usagées de type moteur au moyen d'une argile montmorillonitique* ». Rev. IFP, « Oil & Gas Science and Technology », 1999, 54(3), 403-418.
- [14] <<http://www.linternaute.com/dictionnaire/fr/sens/petrochimie/>> (consulté le 05.05.2009).

Nom : RAMANANTSOA
Prénoms : Christian Claude
Adresse : Logt VT 9 Bis E Ampahateza – Ambohipo, Antananarivo – 101
Mobile : 032 02 115 48 / 033 09 525 74
E-mail : christian.ramanantsoa@yahoo.fr

Titre : ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE D'ÉCHANTILLONS D'HUILES LUBRIFIANTES NEUVES ET USAGÉES – ESSAIS DE RÉGÉNÉRATION DES HUILES LUBRIFIANTES USAGÉES PAR PERCOLATION SUR UN LIT FIXE D'ARGILE ACTIVÉE

RÉSUMÉ

Nos études portent sur la caractérisation des huiles lubrifiantes neuves et usagées et le traitement de ces dernières sur un lit fixe d'argile activée. Plusieurs paramètres ont été mesurés tels que les caractéristiques physico-chimiques et rhéologiques.

Les résultats de l'étude des huiles neuves montrent que nos échantillons contiennent majoritairement des hydrocarbures paraffiniques. Nous avons aussi constaté l'incidence de l'heure de service sur la qualité de l'huile. Les paramètres les plus sensibles sont : la viscosité, l'indice de viscosité et la réserve d'alcalinité.

En outre, une étude comparative de l'huile neuve et usagée nous a permis d'identifier les polluants présents dans l'échantillon d'huile usagée.

Enfin le traitement de l'huile usagée a pu éliminer une partie des polluants.

Mots clés : Huile neuve, Huile usagée, caractéristiques physico-chimiques, Argile, Traitement.

ABSTRACT

Our studies relate to the characterization of new and used lubricating oils and the treatment of used oils on a fixed activated clay bed. Several parameters such as physicochemical and rheological characteristics were measured.

The new oils study results show that our samples contain mainly paraffinic hydrocarbons. We also noted the incidence of oil utilization duration on its quality. The most significant parameters are: viscosity, the index of viscosity and the base number.

In addition, a comparative study of new and used oils allowed us to identify the pollutants in the used oils samples.

Finally the treatment of used oil on a fixed activated clay bed could eliminate a part of pollutants.

Key words: New oil used Oil, physicochemical characteristics, Clay, Treatment.

Encadreur : Monsieur RAFENOMANANTSOA Alphonse – Professeur Titulaire.