

*MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE*

UNIVERSITE KASDI MERBAH - OUARGLA-



*Faculté des sciences Appliquées
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES*



Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie des procédés

Mémoire de fin d'études

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Génie des procédés

Option : Ingénierie du gaz naturel

Présenté par :

KHAMES Abdelaaziz

FILALI Badreddine

Thème

Utilisation des huiles de Quercus dans les transformateurs électriques

Soutenu publiquement le : 03/06/2017

Devant le Jury :

Mr. Chouki Mourad	MC (B)	President	UKM Ouargla
M ^{elle} Souad Zighmi	MA (A)	Examinatrice	UKM Ouargla
Mr. Mohamed Zerrouk	MA	Examineur	CRD SH
Mr. Segni Ladjel	Pr	Encadreur	UKM Ouargla

Promotion 2016/2017

المخلص:

يهدف عملنا هذا الى الدراسة الأساسية للخصائص الفيزيوكيميائية المناسبة من أجل زيت المحولات, وهي تلك المتعلقة بالخصائص العازلة, لهذا أجرينا دراسة مقارنة على أساس التحليل و الملاحظة التجريبية بين الزيوت النباتية (زيت البلوط) و الزيوت المعدنية (أسكرال). هذه الأخيرة تعتبر ذات سمومية عالية و مسرطنة للإنسان.

هذا الزيت النباتي مستخلص بطريقة الاستخلاص (صلب - سائل) باستعمال ن-هبتان كمحفز و البلوط, من أجل استعماله في المحولات الكهربائية.

الكلمات المفتاحية: الزيت المعدني - البلوط - المحولات الكهربائية - الزيت النباتي.

Résumé :

Notre travail porte sur l'étude des principales caractéristiques physico-chimique requises pour une huile de transformateur, à savoir celles liées aux propriétés diélectriques, pour cela, nous avons mené une étude comparative sur la base d'analyses et d'observations expérimentales, entre les huiles végétales (Quercus) et les huiles de type minérale (PCB), ces derniers sont très toxiques et cancérogène pour l'homme.

Cette huile végétale est extraite par une méthode d'extraction (solide-liquide) utilisant n-heptane comme solvant et le Quercus, pour utiliser dans les transformateurs électriques.

Mot-clé: Huile minérale –Quercus –Transformateur électrique –Huile végétale.

Abstract :

This work aims to study the basic physico-chemical properties of transformer oil, we have conducted a comparative study on the basis of analysis and experimental observation between vegetable oils (oils Quercus) and mineral oils (Askarel), this last is highly poisonous and carcinogenic to humans.

This vegetable oil is extracted by extraction method (solid-liquid) using n-heptane as catalyst and Quercus, in order to use in electrical transformers.

Keywords: Mineral oil, Quercus, Transformer electric, vegetal oil.

Remerciement

*Nous tenons tout d'abord à remercier **Allah** le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.*

*Nous remercions notre encadreur **Pr. Segni Ladjel** pour ses orientations et accompagné tout au long de cette expérience professionnelle avec beaucoup de patience et de pédagogie.*

Nous tenons aussi à exprimer nos profonds remerciements aux membres de jury qui ont accepté de juger ce modeste travail.

Nous tenons aussi à remercier nos enseignants de département de génie des procédés pour la formation que nous avons reçue.

Nos derniers remerciements et qui ne sont pas les moindres, vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour l'aboutissement de ce travail.

Abdelaaziz & Badreddine

Dédicace

Je dédie ce travail à ...

À la lumière de ma vie, ma très chère mère : Khadra, que Dieu me la garde.

À mon très chère père : Abdesselem, que Dieu me le garde.

A mes sœur : Roumaïssa et Soundes.

À toute ma famille.

À mes amis : Said, Bilel, Badro, Sami, Mehdi, Hichem , Wassim,

Mohamed, Mounir, Hichem, Sabre, Lhadj , Walid,

Fouzi, Hakou, Faicel, Imad, Amira, Souha, Boutheina, Amina,

Hassina, Meriem, Iman. Asma, Naima, Zineb.

À mes collègues : groupe D13, et groupe MGN

*À mon collègue qui ont partagés avec moi l'honneur de la réalisation de ce travail : **KHAMES Abdelaaziz.***

À toutes personnes qui me connais.

Badreddine

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

A

*Ma très chère mère **Nadia** mon très cher père **Aissa***

*A Ma chère sœur **Imen** et à Ma chère frère **Halim**.*

*A toute ma famille **KHAMES – BEN HIRECH***

*A tous mes amis : **Mounir, Badro, Sami, Mehdi, Kmail, Abdallah, Ali, Chirif, Azou, Housseem, Chiga, Ayoub, Hamza, Hichem, Sabir, El hadj, Roumaissa, Soumia, Fatima, Meriem, Naima, Zineb, Asma, Hassina, Sara, Halima, Amire, Tarak, Simo, Imad, Mouhamed, Djalel.***

*A mon collègue qui ont partagé avec moi l'honneur pour réaliser se travail : **Badreddine FILALI***

A tous ceux qui sèment le bonheur sur mon chemin.

A tous le groupe I.G.N.

*A tous les habitants de **Oum el bouaghi, et Ouargla.***

A la fin je dédie tout ce qu'ils ont m'aider dans mon parcours scolaire de proche ou de loin.

Abdelaaziz

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

PREMIERE PARTIE : Etude Bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les huiles

I.1. Les polychlorobiphényles (PCB).....	2
I.1.1. Historique.....	2
I.1.2. Définition/caractérisation	2
I.1.3. Structure et nomenclature.....	4
I.1.4. Synthèse.....	5
I.1.5. Production.....	6
I.1.6. Utilisation.....	6
I.1.7. Caractéristique physiques et chimiques.....	8
I.1.8. Les effets des PCB sur les animaux de laboratoire.....	10
I.1.9. L'exposition aux PCB affecte-t-elle la santé de l'homme.....	10
I.1.10. Les PCB dans l'environnement.....	11
I.2. Les huiles végétales.....	12
I.2.1. Généralités.....	12
I.2.1.1. Traitement des huiles végétales.....	12
I.2.1.2. Utilisation des huiles végétales.....	13
I.2.1.3. Composition des huiles végétales.....	13
I.2.1.4. Caractéristiques des huiles.....	15
I.2.1.4.1. Indice d'acide.....	15
I.2.1.4.2. Indice d'iode.....	16
I.2.1.4.3. La viscosité.....	16
I.2.1.4.4. Classes et spécification des huiles.....	16
I.2.2. Production d'huiles végétales et d'acides gras.....	17
I.2.2.1. Obtention des huiles végétales.....	17
I.2.2.2. Hydrolyse des triglycérides en acides gras.....	17
I.3. Quercus (chêne vert).....	18

I.3.1. Caractères généraux du Quercus.....	18
I.3.1.1. Taxonomie du Quercus.....	18
I.3.1.2. Description botanique du Quercus.....	19
I.3.1.2.1. Répartition en Algérie.....	19
I.3.2. Caractères climatiques.	20

Chapitre II : Extraction solide-liquide

II.1.Introduction.....	22
II.2.Principe.....	22
II.3. Mécanisme de l'extraction.....	24
II.4. Facteurs influençant les performances de l'extraction.....	25
II.4.1. Taille des particules.....	25
II.4.2. La nature du solvant.....	25
II.4.3. La température.....	26
II.4.4. Temps d'extraction.....	26
II.4.5. Degré d'agitation.....	27
II.5. Les différentes méthodes d'extraction.....	27
II.5.1. Extraction par la méthode Folch.....	27
II.5.1.1. Les Avantages de la méthode Folch.....	27
II.5.1.2. Les inconvénients.....	27
II.5.2. Extraction assistée par micro-ondes.....	27
II.5.3. Extraction assistée par ultrason.....	27
II.5.4. Extraction par Soxhlet.....	28
II.5.4.1. Description.....	28
II.5.4.2. Les avantages et les inconvénients de l'extraction par Soxhlet.....	29

Chapitre III : Notions sur les transformateurs électriques

III.1. Introduction.....	30
III.2. Constitution des transformateurs de puissance	30

III.3. Les isolants dans les transformateurs de puissance.....	31
III.3.1. Isolation liquide.....	31
III.3.1.1. Huiles minérales isolante.....	31
III.3.1.2. Huiles synthétiques.....	34
III.3.1.3. Huiles silicones.....	34
III.3.1.4. Les huiles végétales ou esters naturels.....	35
III.3.1.5. Choix d'un liquide isolant pour une application spécifique.....	35
III.3.2. Isolation solide.....	36
III.3.2.1. Papier et carton.....	36
III.3.3. Complexe huile/papier.....	37
III.4. Rôle des huiles isolantes dans les transformateurs.....	38
III.5 Pourquoi des transformateurs remplis d'huile isolante ?.....	38

DEUXIEME PARTIE : Expérimentation

Chapitre IV : Matériel & méthodes

IV.1 Introduction.....	39
IV.2 Matériels et produits utilisés.....	39
IV.2.1. solvant d'extraction.....	40
IV.3. Appareillage et Protocole d'extraction par Soxhlet.....	40
IV.3.1. Expérimentations.....	40
IV.3.2. L'extraction huile de Quercus.....	41
IV.3.2.1 Mode d'opérateur.	41
IV.4. Caractéristiques physico- chimiques de l'huile de Quercus.....	42
IV.4.1. Indice de réfraction.....	42
IV.4.1.1. Mode d'opérateur.....	43
IV.4.2. Le potentiel l'hydrogène ou (pH).....	43
IV.4.3. Densité.....	44
IV.4.4. Indice d'acide.....	44

IV.4.4.1. Mode d'opérateur.....	45
IV.4.5. Rendement d'extraction.....	46
IV.4.6. La viscosité.....	46
IV.5. Résultats obtenus et discussion	47
IV.6. Analyses par spectroscopie UV-VIS.....	48
IV.7. Caractéristiques par IR.....	49
IV.8. Côté économique.....	50
Conclusion générale.....	51

Références

Annexes

Les figures

Figure I.1. Représentation structurale d'une PCB.....	4
Figure I.2. les PCB pour reformule tout au long de la chaîne alimentaire	12
Schéma I.3. Hydrolyse des triglycérides.....	17
Figure I.4. Récolte de Quercus.....	19
Figure II.1. Schéma des différentes modes d'extraction en fonction de la température avec le solvant.....	24
Figure II.2. Schéma et Montage d'un appareil de Soxhlet	29
Figure III.1. Constitution des transformateurs de puissance.....	31
Figure III.2. Processus de raffinage pour les huiles brutes.....	32
Figure III.3. Principaux constituants de l'huile minérale issue du pétrole brut.....	33
Figure III.4. Structure générale d'une huile végétale.....	35
Figure III.5. Motif élémentaire d'une cellulose.....	37
Figure IV.1. Formule développée n-Heptane.....	40
Figure IV.2. Appareil Soxhlet.....	41
Figure IV.3. Les étapes de l'extraction.....	42
Figure IV.4. Réfractomètre d'ABBE.....	43
Figure IV.5. Mesure par papier pH.....	44
Figure IV.6. Matériel de titrage.....	45
Figure IV.7. Les étapes de titrage.....	45
Figure IV.8. Photo (A) dispositif (B) la viscosité.....	46
Figure IV.9. Spectre UV –Visible d'huile de chêne.....	48
FigureIV.10: Spectre obtenir par IR.....	49

Les tableaux

Tableau I.1. Caractéristique du PCB.....	3
Tableau I.2. Principales utilisation des mélanges de BPC commerciaux.....	7
Tableau I.3. Propriétés physiques générales des congénères de BPC.....	9
Tableau I.4. Composition moyennes en acides gras de certaines huiles végétales.....	15
Tableau I.5. Classes et spécification des huiles minérales et végétales.....	16
Tableau I.6. Taxonomiste de Quercus.....	18
Tableau III.1. Composition typique des bruts pétroliers (en%).....	33
Tableau III.2. Choix du liquide isolant pour différents types de transformateur.....	36
Tableau IV.1. Regroupe les produits et matériels utilisés dans notre travail.....	39
Tableau IV.2. Matière première.....	39
Tableau IV.3. Caractéristiques physico-chimiques n Heptane.....	40
Tableau IV.4. Récapitulatif des Résultats.....	47
Tableau IV.5. Groupements fonctionnels de l'huile de Quercus spectre IRFT.....	50

Introduction générale

Introduction générale :

Le Quercus (chêne vert), encore appelé Yeuse, est une espèce sempervirente de la famille des Fagacées. Il est considéré comme l'un des espèces les plus caractéristiques de la région méditerranéenne. Il supporte autant les froids hivernaux que les grandes sécheresses estivales [1].

En Algérie, le Quercus est l'un des essences forestières les plus importantes, Boudy et Letreuch repris par les différents travaux relatifs à la répartition du Quercus en Algérie estiment, que celui-ci occupe 700 000 hectares, on le trouve partout, aussi bien sur l'Atlas saharien que l'Atlas Tellien où il forme de belles forêts en Kabylie et sur les monts des Aures [2].

La valorisation des sous-produits organiques comme les huiles lubrifiants dans l'industrie agroalimentaire par des moyens chimiques a attiré l'intérêt de beaucoup de chercheurs pour un but principal : protection de l'environnement et l'exploitation économique.

L'objectif de notre travail est de trouver une alternative aux huiles Askarel utilisés dans les transformateurs électriques ces derniers sont très toxiques et cancérogène pour l'homme et l'environnement c'est pour cette raison qu'on a proposé une nouvelle alternative qui consiste à substituer les huiles Askarel par des huiles végétales (huile de Quercus) obtenus par extraction de Quercus qui présentent les mêmes performances mais sans les risques cités dans les Askarel.

Pour cela, nous avons réalisé ce travail en deux grandes parties et en commence par une introduction générale ;

La première partie comprend une synthèse bibliographique contenant trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre est consacré aux généralités sur les huiles.
- ✓ Le deuxième chapitre est réservé à la technique d'extraction solide-liquide.
- ✓ Le troisième chapitre présente les notions sur les transformateurs électriques.

La seconde partie fait l'objet d'une étude expérimental, qui consiste à :

Présentation de notre matériel végétal est la méthode de réalisation, en fin Résultats et Interprétations. On termine notre travail avec une conclusion générale.

Première partie :
Etude Bibliographique

CHAPITRE I :
GÉNÉRALITES SUR LES HUILES

I.1. Les polychlorobiphényles (PCB) :

I.1.1. Historique:

Produits et utilisés par l'industrie en France depuis les années 1930, ce n'est que dans les années 1960 que le monde scientifique a commencé à s'interroger sur les dangers associés à l'utilisation et à l'élimination des PCB. Diverses crises sanitaires ont contribué à cette prise de conscience. On peut citer en exemple l'intoxication de plus d'un millier de personnes survenue au Japon en 1968 (maladie Yusho) après consommation d'huile de riz contaminée aux PCB. En fait, ce n'est qu'après plusieurs décennies d'utilisation courante des PCB que des études toxicologiques ont conduit à interdire leur production, leur utilisation et à les réglementés [3].

Ainsi, en Europe, c'est au cours des années 70, que les premières mesures de réduction de l'utilisation des PCB ont été mises en place. La France a interdit d'utilisation des PCB en 1987. Cependant, entre 1930 et 1987, le recours à qu'ils ont contaminé l'environnement, leur rémanence faisant qu'on les rencontre encore aujourd'hui dans nombreux milieux (sols, cours d'eau, atmosphère). Les eaux sont des principales zones d'aboutissement des PCB, dans les quelle ils se déversent par de nombreuses voies. On les rencontre ainsi majoritairement dans les milieux lacustres et marins où ils s'accumulent dans les sédiments et dans les organismes vivants, se bioaccumulant à travers la chaîne trophique (les produits toxiques sont absorbés par de minuscules organismes invertébrés jusqu'aux poissons, mais aussi leurs prédateurs, oiseaux pêcheur et mammifères marins, qui s'en nourrissent à leur tour, accumulant et amplifiant la dispersion sur de vastes territoires, via leurs déplacements, les produits toxiques). Au bout de la chaîne alimentaire, l'homme est donc exposé [3].

I.1.2. Définition/caractérisation:

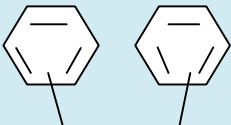
Les polychlorobiphényles (PCB), aussi appelés biphényles polychlorés (BPC), ou encore parfois improprement dits « pyralènes, Aroclor, Askarel » (du nom commercial d'un produit de Monsanto à base de PCB autrefois très en Europe dans les transformateurs électriques) forment une famille de 209 composés aromatiques organochlorés dérivés du biphényle [4].

Ils sont industriellement synthétisés, et chimiquement proches des polychloroterphényles, polychlorodibenzo-furanes et des dioxines.

Ce sont (selon leur teneur en chlore) des liquides plus ou moins visqueux, voire résineux, insolubles dans l'eau, incolores ou jaunâtres, à forte odeur aromatique, très stable à la chaleur, ils ne se décomposent qu'à des températures dépassant 1000 °C. Leur inertie chimique les rend peu sensibles aux acides, bases et oxydant. Ils peuvent dissoudre ou ramollir certains caoutchoucs et matières plastiques.

Les PCB sont toxiques, écotoxiques. Ce sont des polluants ubiquitaires et persistants demi-vie de 94 jours à 2700 ans selon les molécules. Leur toxicité est réputée varier selon leur poids moléculaire et selon la configuration spatiale de leurs molécules. Très liposolubles, ils font partie des contaminants bioaccumulables fréquemment trouvé dans les tissus gras chez l'humain [4]. Ils sont classés comme « cancérogènes probables » pour les cancers hépatobiliaires (cancer du foie, cancer des voies biliaires, cancer du pancréas), et le PCB 126 a été classé cancérogènes certain [5], le tableau suivant regroupe quelques caractéristiques des PCB.

Tableau I.1 : Caractéristiques du PCB [6]

SUBSTANCE CHIMIQUE		N° CAS	N° EINECS	SYNONYMES	FORMES PHYSIQUE
<p>POLYCHLOROBIPHENYL E</p>  <p>$n \text{ Cl} \quad n' \text{ Cl}$ $C_{12} H_{10-(n+n')} Cl_{n+n'}$ Avec $n+n' \geq 2$</p>		1336-36-32	215-648-1	PCB Biphenyl, polychloro- chlorinated biphenyl Chlorinated diphenyl Chlorinated diphenylene Chloro biphenyl	Liquides plus ou moins visqueuse ou produits résineux
Mélange de POLYCHLORO-BIPHENYLES	AROCLOR 1242 $n+n'=3_{(1)}$	53469-21-9	Non disponible	PCB-1242	Liquide visqueux
	AROCLOR 1248 $n+n'=4_{(1)}$	12672-29-6	Non disponible	PCB-1248	Liquide visqueux
	AROCLOR 1254 $n+n'=5_{(1)}$	11097-69-1	Non disponible	PCB-1254	Liquide visqueux
	AROCLOR 1260 $n+n'=6_{(1)}$	11096-82-5	Non disponible	PCB-1260	Liquide visqueux

(*) Dans les conditions ambiantes habituelles.

(1) nombre d'atomes de chlore en moyenne par molécule.

Les Aroclors sont produits commerciaux qui correspondent à des mélanges complexes de certaines catégories d'isomères. La variation du taux de chlore de ces mélanges permet d'obtenir des propriétés physiques particulières. Le pourcentage pondéral de chlore peut varier de 21% à 68%. Parmi les qualités les plus répandues, les Aroclors 1242, 1248, 1254 et 1260 contiennent respectivement environ 42%, 48%, 54%, et 60% de chlore, les congénères majoritaires dans la composition des différents Aroclors sont les suivants [6]:

- Aroclor 1242 : environ 95% de di, tri, tétra, et pentachlorobiphényle.
- Aroclor 1248 : environ 95% de tri, tétra et pentachlorobiphényle.
- Aroclor 1254 : environ 95% de tétra, penta et hexachlorobiphényle.
- Aroclor 1260 : environ 95% de penta, hexa, hepta et octachlorobiphényle.

I.1.3. Structure et nomenclature:

Les polychlorés biphényles (PCB) forment une classe de 209 composés chimique différents, appelés congénères, répartis en 10 sous-classes (groupes homologues), selon le nombre d'atomes de chlore rattachés aux noyaux aromatique. A l'intérieur d'un même groupe homologue, les congénères sont appelés isomères. La représentation structurale des PCB est donnée par la structure générale suivant [7]:

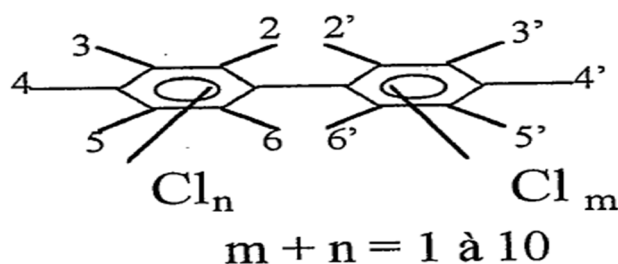


Figure I.1 : Représentation structurale d'une PCB

Le terme PCB fait référence à une famille de composés qui possède une formule empirique $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, où $n=1$ à 10 (monochlorobiphényle à décachlorobiphényle). Les isomères du monochlorobiphényle ne sont pas des «polychloro» au sens strict du terme; ils sont cependant inclus dans cette classe. Le biphényle, par contre, même s'il peut être considéré comme un précurseur ou un produit de dégradation des PCB, n'est pas inclus.

I.1.4. Synthèse:

Les mélanges commerciaux de PCB ont été synthétisés par chloration directe du biphenyle à l'aide du chlore gazeux en présence d'un catalyseur. Le degré moyen de chloration était contrôlé par les conditions de réaction, de façon à obtenir les propriétés chimiques et physiques désirées. Les impuretés dans les mélanges commerciaux sont normalement inférieures à 0.01% (p/p); cependant, dans quelques mélanges, des concentrations de biphenyle non chloré supérieures à 1 % (p/p) ont été retrouvées.

La présence de traces de polychloro-dibenzofuranes (PCDF) ont été retrouvées dans ces mélanges (de l'ordre du microgramme par gramme) et peuvent être responsables de certaines propriétés toxiques attribuées aux mélanges commerciaux de PCB. A l'utilisation, des PCDF, des adduits polymériques tels les polychloro-quaterphényles (PCQ) et d'autres impuretés peuvent se former [8].

Les PCB peuvent aussi être produits de façon non-intentionnelle sous forme d'impuretés ou de sous produits dans plusieurs procédés chimiques, tels la synthèse du chlorobenzène, des solvants chlorés (par exemple, le chloroforme), des alcanes chlorés, de certains pigments, etc. Ils peuvent également se former lors de la dégradation thermique de composés organiques chlorés, par exemple, dans les incinérateurs municipaux.

Le principal producteur des mélanges commerciaux de PCB fut Monsanto Corporation, qui breveta ses produits sous le terme d'Aroclor. Ceux-ci sont représentés par un nombre de quatre chiffres, dont les deux premiers indiquent le type de molécule (12. . biphenyle chloré; 54. . terphenyle chloré; par contre, les Aroclor 25. . et 44. . sont un mélange de PCB et de terphenyle chlorés). Les deux derniers chiffres indiquent le pourcentage en poids de chlore dans le mélange. Par exemple, le mélange d'Aroclor 1254 représente mélange de biphenyles chlorés avec 54 % (p/p) de chlore organique dans le mélange. Il y a cependant une exception à la règle; l'Aroclor 1016 provient de la distillation de l'Aroclor 1242 et contient environ 1% congénères avec 5 atomes de chlore ou plus [9], d'autres compagnies ont également mis sur le marché des mélanges de PCB et leur ont donné des noms différents; par exemple, Bayer en Allemagne (Clophen), Prodelec en France (Phenoclor et Pyralene), Kanegafuchi au Japon (Kanchlor), Caffaro en Italie (Fenclor),...etc. [10].

I.1.5. Production:

La fabrication industrielle de PCB est basée sur la chloration de biphényle par du chlore anhydre, à chaud, en présence d'un catalyseur (chlorures de fer). Suivant les conditions de réaction, en particulier le temps de contact avec le chlore, la teneur en chlore du mélange de congénères formés varie entre 21 et 68%.

Les Aroclors 1242, 1248, 1254 et 1260 ainsi formés contiennent respectivement 42%, 48%, 54% et 60% de chlore [6].

Les mélanges commerciaux de PCB ont été produits dès 1929. La plupart des producteurs ont réduite ou cessé leur production dans années 1970, mais certains ont continué jusqu'au début des années '80. La compagnie Monsanto a mis en marché environ 93% de la production mondiale qui s'élève à environ 1×10^9 Kg [7].

De faibles quantités sont toujours produites, principalement pour utilisation dans les laboratoires. La synthèse de congénères spécifiques se produit également, surtout en ce qui concerne les composés marqués (^{37}Cl , ^{14}C , ^{13}C , ^2H , etc.), et exclusivement pour usage analytique.

I.1.6. Utilisation:

Les domaines d'utilisation des PCB ont été très nombreux, car ces composés ont des propriétés physiques et chimiques très recherchées par l'industrie. Le tableau I.2 donne une liste partielle des domaines où des mélanges de PCB ont été utilisés [7].

Tableau I.2: Principales utilisation des mélanges de BPC commerciaux [6]

UTILISATION	AROCLORS			
	1242	1248	1254	1260
Condensateurs électriques			X	
Transformateurs électriques	X		X	X
Transfert de chaleur	X			
Fluide hydraulique	X	X	X	X
Pompe a vide		X	X	
Caoutchoucs	X	X	X	
Résines synthétiques		X	X	X
Adhésifs	X	X	X	
Cires	X		X	
Agents dispersants			X	X
Encres			X	
Huiles de coupe			X	
Produits de calfatage			X	

L'organisation Mondiale de la santé (WHO, 1976) a divisé l'utilisation des PCB en trois catégories [10]:

- *Systèmes fermés et contrôlés*: PCB utilisés comme diélectrique dans les transformateurs et les condensateurs. Ils ont une durée de vie égale à celle de l'équipement qui les contient. Si ces équipements sont bien faits, aucune fuite ne devrait survenir. Lorsque l'équipement est mis hors d'usage. La quantité de diélectrique à l'intérieur est suffisante pour en justifier son recyclage.

- *Systèmes fermés mal maîtrisés*: PCB utilisés dans les systèmes de transfert de chaleur et les systèmes hydrauliques. Ceux-ci sont techniquement fermés mais peuvent cependant fuir. La nécessité de remplacer fréquemment de petites quantités rend sa récupération pratiquement impossible.

- *Systèmes dissipatifs*: PCB utilisés comme lubrifiants, huiles de coupe, dans les pesticides, comme plastifiants, dans les peintures, etc. dans ces application, les PCB sont en contact

direct avec l'environnement, et il n'y a aucune façon de les récupérer une fois ces produits mis hors d'usage.

Une utilisation courante des mélanges de PCB se trouve dans le domaine des transformateurs et condensateurs électriques sous la forme d'Askarel. Dans les condensateurs, il s'agit principalement d'un mélange d'Aroclor 1242, 1254 et 1016 ou d'un mélange d'Aroclor 1254 (75% p/p) et trichlorobenzènes (25% p/p). En ce qui concerne les Askarel utilisés dans les transformateurs électriques, il s'agit d'Aroclor 1260 (60% p/p) et de trichlorobenzènes (40% p/p) (Type A) ou d'Aroclor 1254 (70% p/p) et de trichlorobenzènes (30% p/p) (Type D). Les transformateurs qui contiennent de l'Askarel peuvent également contenir des composés en concentration mineure qui agissent comme des pièges à radicaux libres [7].

I.1.7. Caractéristiques physiques et chimiques:

L'étude des propriétés physiques et chimiques des PCB est importante afin de bien comprendre leurs caractéristiques analytiques, toxicologiques et environnementales. Les propriétés physiques les plus importantes du point de vue environnementale et analytique sont principalement leur solubilité et leur tension de vapeur. Ces propriétés varient énormément selon plusieurs facteurs, les principaux étant le nombre d'atomes de chlore sur la molécule et la composition du mélange dans le cas des Aroclor. En effet, alors que la plupart des congénères pris individuellement sont solides à la température de la pièce, les mélanges commerciaux sont des huiles très fluides (par exemple, Aroclor 1221, 1232, 1242 et 1248), des liquides visqueux (par exemple, Aroclor 1254) ou des résines collantes (par exemple, Aroclor 1260 et 1262).

Les PCB sont peu solubles dans l'eau et leur solubilité diminue lorsque le nombre d'atomes de chlore sur la molécule augmente. Ainsi, leur coefficient de partition octanol-eau ($\log K_{o/w}$) varie d'environ 4 à 5 pour les molécules peu chlorées à plus de 9 pour les molécules plus fortement chlorées. Ceci signifie que ces composés ont une plus grande affinité pour les milieux peu polaires, tels les huiles, les graisses et, par conséquent, les tissus biologiques.

La volatilité (tension de vapeur) de ces composés diminue également avec le nombre d'atomes de chlore sur la molécule. Cette propriété explique en partie la rétention de ces composés lorsqu'ils sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Le tableau I.3 présente un résumé des différentes propriétés des groupes homologues de PCB [7].

Les PCB sont physiquement et chimiquement très stables et possèdent des propriétés électriques isolantes remarquables. Ces propriétés ont conduit à leur grande utilisation dans l'industrie mais elles sont, en contrepartie, également responsables de la persistance environnementale car ces composés ne se dégradent pas facilement après avoir été mis hors d'usage et disséminés.

Tableau I.3: Propriétés physiques générales des congénères de BPC [6]

GRUPE HOMOLOGUE (nombre de chlore)	Log($K_{o/w}$) ⁿ	TENSION DE VAPEUR A 25 ^o (mm Hg)	TENSION DE VAPEUR RELATIF AU 1 ^{ere} GROUPE HOMOLOGUE	SOLUBILITE DANS L'EAU (mg/l)
1	4.7	1.5×10^{-2}	1.00	3.5
2	5.2	1.0×10^{-3}	0.067	1.2
3	5.8	3.4×10^{-4}	0.023	0.08
4	6.5	2.0×10^{-4}	0.013	0.08
5	6.9	5.0×10^{-5}	0.0033	0.03
6	7.7	1.0×10^{-5}	0.00067	0.009
7	7.9	3.5×10^{-6}	0.00023	
8	8.6	1.0×10^{-6}	0.000067	0.007
9	9.1	5.9×10^{-7}	0.000039	
10	9.6			0.015

Le coefficient de partage octanol-eau (Log $K_{o/w}$) des PCB varie également en fonction de leur degré de chloration et est plus élevé pour les PCB décachloré. Ce coefficient décrit la distribution à l'équilibre d'une molécule entre la phase apolaire (octanol) et la phase polaire (eau), le solvant octanol ayant des propriétés similaires aux membranes lipidiques des cellules. Ce coefficient constitue une référence pour étudier in vitro la capacité d'une molécule à franchir les membranes biologiques et à bioaccumuler dans les organismes vivants. A partir de $K_{o/w} > 3$ on considère que la molécule est bioaccumulable [11].

I.1.8. Les effets des PCB sur les animaux de laboratoire:

Chez les animaux, l'exposition à une seule forte dose de PCB peut provoquer des diarrhées, des difficultés respiratoires, une déshydratation, une diminution de la sensibilité à la douleur, ou encore un coma. Il a été observé que les PCB affectaient principalement les poumons, l'estomac et le pancréas. Des petites concentrations de PCB administrées sur une certaine période de temps peuvent perturber le bon fonctionnement du foie et de la thyroïde et peuvent, à long terme, entraîner un cancer du foie.

Des effets sur la fécondité, les organes reproducteurs ainsi que sur l'activité hormonale des femelles ont également été observés chez les animaux de laboratoire exposés aux PCB par le biais de leur nourriture.

Les petits des animaux ayant reçu des PCB dans leurs aliments pendant la grossesse et l'allaitement peuvent également être affectés et bon nombre d'entre eux ont présenté des difficultés d'apprentissage et de comportement. Chez les jeunes, l'exposition aux PCB a également eu des conséquences sur le développement du système immunitaire et de certains organes tels que le foie, la thyroïde et les reins.

Les effets observés des PCB sur le système immunitaire comprenaient notamment une production moindre d'anticorps, une vulnérabilité accrue aux maladies une diminution du poids du thymus. Les animaux adultes semblent être moins sensibles aux effets des PCB que les fœtus.

Les PCB se comportent différemment en fonction de leur structure chimique. Certains PCB se comportent comme des dioxines et peuvent entraîner un risque de cancer. D'autres peuvent affecter le développement du système nerveux lorsque les expositions sont élevées [12].

I.1.9. L'exposition aux PCB affecte-t-elle la santé de l'homme :

Les gens sont exposés à des quantités et à des mélanges de PCB différents et peuvent également être exposés à d'autres substances toxiques en même temps. Il est donc difficile de déterminer à quel point l'exposition aux PCB affecte la santé humaine.

De nombreuses études suggèrent l'existence d'un lien entre l'exposition aux PCB et un risque accru de cancers du système digestif, du foie et de la peau. En outre, un lien a été établi entre des taux élevés de PCB dans le sang et le cancer du système lymphatique.

L'exposition aux PCB peut avoir un impact sur la reproduction humaine. Un lien a en effet été établi entre une telle exposition et une réduction de la fécondité chez les femmes ainsi qu'une diminution du nombre de spermatozoïdes mobiles chez les hommes. L'exposition aux PCB pendant la grossesse et l'allaitement a également été associée à une croissance et un développement ralentis du nourrisson.

Il existe également un lien entre l'exposition aux PCB et des effets neurologiques, tels que des engourdissements et des maux de tête, des infections plus fréquentes et des altérations de la peau, en particulier des éruptions cutanées et la chloracné [12].

I.1.10. Les PCB dans l'environnement :

Dans les lacs et les rivières, les PCB s'attachent aux sédiments et peuvent rester très longtemps enfouis dans ces sédiments avant d'être finalement libérés dans l'eau ou dans l'atmosphère. Les PCB présente dans l'air peuvent atteindre le sol par le biais de la pluie ou de la neige, ou tout simplement lorsque des particules se déposent sous l'effet de la gravité terrestre.

Les PCB peuvent s'accumuler dans l'organisme des animaux avec le temps et tout au long de la chaîne alimentaire. On retrouve les PCB dans les tissus adipeux des animaux terrestres et aquatiques, en particulier chez ceux qui se trouvent au sommet de la chaîne alimentaire. Les hommes peuvent donc également accumuler des PCB provenant des aliments qu'ils mangent. Certaines espèces animales, notamment les oiseaux, les poissons, les mammifères, les insectes et autres invertébrés, peuvent éliminer ou transformer certains des PCB à l'intérieur même de leur organisme.

Dans l'air, les PCB se décomposent sous l'effet indirect de la lumière du soleil. Le temps nécessaire pour que la moitié de la quantité initialement présente soit décomposée varie entre quelques jours et quelques mois en fonction du type de PCB. Dans l'eau, la dissolution des PCB est plus lente et peut résulter de l'action de la lumière du soleil ou de micro-organismes. Ces organismes jouent un rôle important dans la décomposition des PCB dans les sols et les sédiments.

A l'extérieur, il a été observé que les concentrations de PCB dans l'air étaient plus basses dans les zones rurales et reculées que dans les zones urbaines et industrielles. En règle générale, les concentrations de PCB dans l'air intérieur sont au moins dix fois plus élevées que dans l'air extérieur.

Les concentrations de PCB dans l'eau de mer sont souvent plus élevées à proximité de zones industrielles. Depuis les années 70, quand des restrictions ont été imposées sur la production de PCB, les concentrations dans les nouveaux dépôts de sédiment fluviaux et dans les poissons ont progressivement diminué [12].

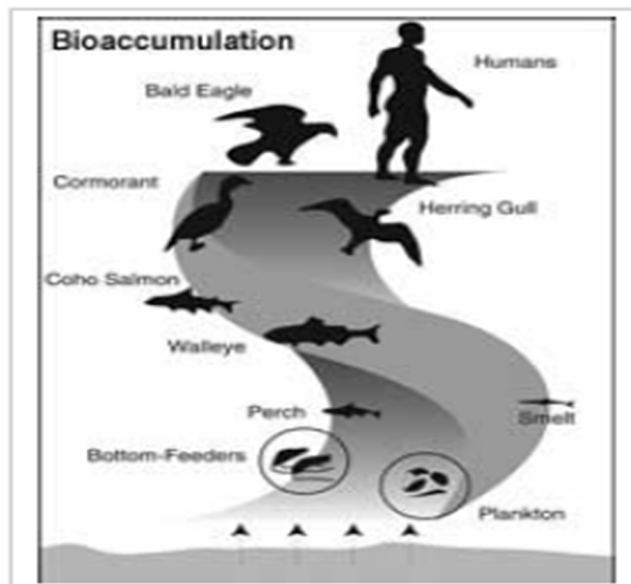


Figure I.2 : Les PCB pour reformule tout au long de la chaîne alimentaire [12]

I.2. Les huiles végétales :

I.2.1. Généralités :

Les huiles végétales sont généralement utilisées dans l'industrie agroalimentaire entre autre comme huiles d'assaisonnement. Mais ces huiles peuvent être valorisées pour des utilisations autres qu'alimentaires. Malgré la hausse des cours des huiles végétales ces dernières années, elles deviendront compétitives sur le long terme par rapport au prix du pétrole en tant que matière première [13].

Généralement, ce sont des substances insolubles composés en majeure partie d'esters de glycérol d'acides gras appelés triglycéride. Un triglycéride est une molécule de glycérol connectée à 3 molécules d'une longue chaîne d'acides monocarboxyliques, appelés acides gras [14].

I.2.1.1. Traitement des huiles végétales :

Plusieurs étapes sont nécessaires pour passer des graines végétales aux huiles végétales [15] :

-La *trituration* est l'opération consistant à extraire l'huile des graines, on broyant les graines par friction. Cette opération est divisée par quatre étapes :

- Le broyage
- Le malaxage
- La séparation solide-liquide
- La séparation huile/eau

-L'*oxydation* consiste à « sécher » les huiles obtenues grâce à l'oxygène de l'air.

-Le *dégommage* permet de débarrasser les huiles des éléments qui ne sont pas des triglycérides. Les gommes sont hydrolysées en milieu acide et se détachent alors des triglycérides.

-La *décoloration* sert à éliminer les pigments contenus dans les corps gras. En effet, ceux-ci risquent de se dégrader dans le temps, faisant alors varier la couleur de l'huile.

-La *neutralisation* sert à éliminer les acides gras (qui les impuretés les plus représentée dans les huiles raffinées), composés susceptibles d'accélérer l'oxydation de l'huile. Elle se fait à l'aide de soude caustique suivie d'un lavage à l'eau et enfin d'un séchage.

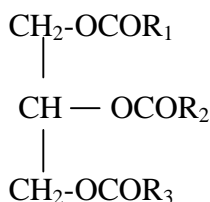
-La *polymérisation* permet de réticuler thermiquement les chaînes d'acides gras des huiles. Cette opération est aussi appelée standolisation .

I.2.1.2. Utilisation des huiles végétales :

Seul un tiers de la production mondiale des corps gras est destiné à un usage industriel. Les deux tiers de la production sont en effet destinés à l'alimentation. Parmi les multiples usages industriels des corps gras, on peut citer la fabrication des savons, des acides gras, etc. Les triglycérides sont également à l'origine de nombreux produits chimiques qui peuvent entrer dans la composition d'une multitude de produits : lubrifiants, produits cosmétiques, produits pharmaceutiques, peintures, etc. [16].

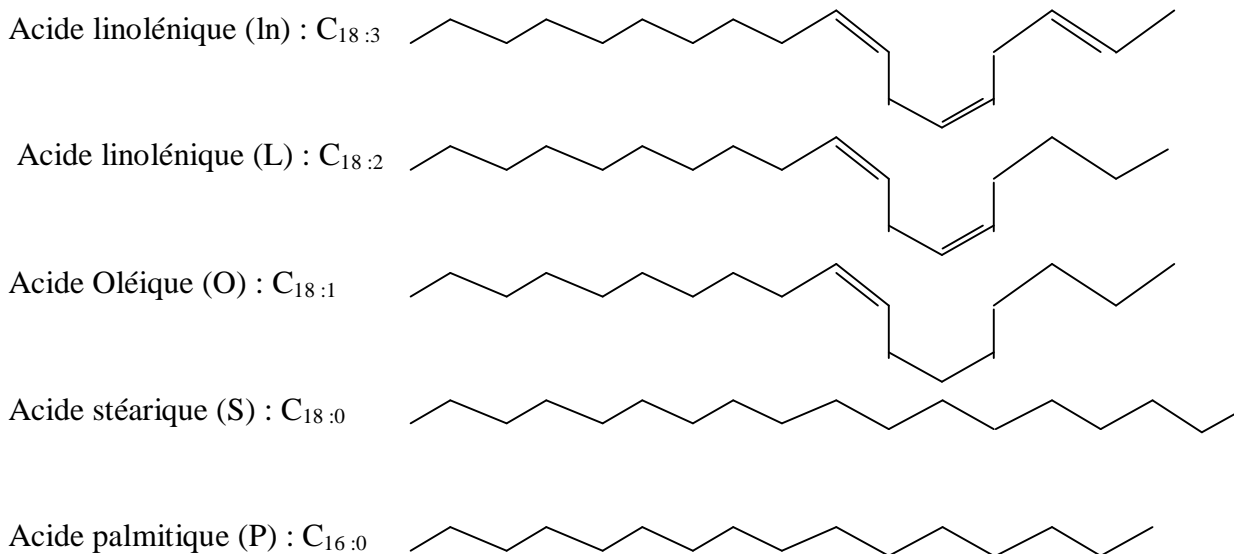
I.2.1.3. Composition des huiles végétales :

Les huiles végétales et animales sont des triesters du glycérol HOCH₂-CHOH-CH₂OH et d'acides gras R-COOH. Leur formule générale peut s'écrire :



R_1, R_2, R_3 sont des longues chaînes alkyles (en majorité des acides gras en C_{12}, C_{14}, C_{16} ou C_{18} , saturé ou non). Les triglycérides peuvent être homogènes, c'est-à-dire que $R_1 = R_2 = R_3$ ou mixtes lorsque R_1, R_2, R_3 sont différents. Plusieurs types d'acide gras entrent dans la composition de chaque huile et les triglycérides sont le plus souvent mixtes. La différence de composition des huiles en acides gras modifie les caractéristiques physiques et chimiques des huiles. Ainsi, la température de fusion d'un triglycéride est très variable en fonction de la présence ou non de doubles liaisons et de l'isomérisation des insaturations des acides gras [17]. Des pourcentages élevés d'acide linoléique ou d'acide linolénique (respectivement diinsaturé et triinsaturé) ont un effet d'accélération de la vitesse d'oxydation de ces huiles.

Les acides gras majoritairement présents dans les huiles végétales sont les suivant :



Dans les acides gras présentes dans huiles végétales et à température ambiante, les double liaisons adoptent la configuration Z (cis) [17]. La nomenclature officielle voudrait que l'on appelle les isomères cis/trans : « isomères Z/E ». Cependant, dans le cas des acides gras insaturés, la confusion n'est pas possible du fait de l'absence de ramification et d'hétéroatomes. Un isomère cis est toujours Z et un isomère trans est toujours E les auteurs continuant d'employer généralement la notation cis/trans, nous conserverons cette notation dans la suite de ce travail.

Les compositions des huiles les plus courantes sont données dans le tableau I.4, plutôt que des valeurs absolues, nous indiquerons des fourchettes de pourcentages trouvés dans la littérature [18]. En effet, les pourcentages massiques en acides gras dans chaque type d'huile varient selon plusieurs paramètres, tels que l'origine géographique et le climat, les variétés de la plante, la saison de récolte, etc. [19].

Tableau I.4 : Composition moyennes en acides gras de certaines huiles végétales

Huiles	C _{18:3} (%)	C _{18:2} (%)	C _{18:1} (%)	C _{18:0} (%)	C _{16:0} (%)
Huile de lin	48-58	19-18	17-22	2-4	5-7
Huile de soja	6-12	46-56	20-30	2-7	7-10
Huile de carthame	1	62-80	10-20	2-7	6-8
Huile d'œillette	0	65-80	20-25	2-5	4-8

I.2.1.4. Caractéristiques des huiles :

I.2.1.4.1. Indice d'acide :

L'indice d'acide témoigne de la « fraîcheur » d'une huile et correspond à la masse nécessaire d'hydroxyde de potassium (en milligramme) à ajouter, pour un gramme d'huile, afin de neutraliser tous les acides gras libres dans prise d'essai.

L'indice d'acide est déterminé par un dosage acide/base en retour. Le corps gras réagit avec un excès connu de potasse alcoolique la réaction suivante :



L'excès de potasse est alors dosé par une solution d'acide chlorhydrique [20].

I.2.1.4.2. Indice d'iode :

Les trois chaînes d'acide gras n'étant pas forcément identiques, celle qui est en proportion majoritaire donne les caractéristiques siccatives à l'huile. Ainsi, on classe les huiles en trois catégories : siccatives, semi-siccatives ou non siccatives. Ces catégories sont définies selon soit leur indice d'iode [21], soit leur indice de séchage [22].

I.2.1.4.3. La viscosité:

La viscosité d'un fluide se définit comme la propriété qui caractérise sa résistance à l'écoulement. Plus précisément, la viscosité résulte de la résistance qu'opposent les molécules du fluide à des efforts qui tendent à les déplacer par glissement relatifs en son sein.

Un liquide homogène, de masse volumique supposée constante, subit des déformations relatives (glissement ou cisaillement) auxquelles il oppose une résistance mesurable. Selon leur comportement rhéologie, les fluides peuvent être classés en deux catégories : les fluides dits «newtoniens» et les fluides dits «non newtoniens». La viscosité dynamique μ permet de différencier ces deux types de liquide. Si un fluide, à des températures constantes, a une viscosité qui reste constante quelle que soit la valeur de la contrainte appliquée, on dit qu'il est newtonien et inversement lorsque la contrainte appliquée fait varier la viscosité, il est dit non newtonien [23].

I.2.1.4.4. Classes et spécification des huiles :

Les spécifications des huiles ester organique et des huiles minérales à usages électriques sont définies les publications CEI 61099 et CEI 60422.

Tableau I.5 : Classes et spécification des huiles minérales et végétales

Caractéristique	Ester organique	Huile minérale
Viscosité cinématique à 40 C	<35	8.9
Viscosité cinématique à -20 C	<3000	290
Point d'éclair en coupe fermée	>250	148
Point de feu	>300	-
Point d'écoulement	<-45	-57
Teneur en eau	<200	70
Indice de neutralisation	<0.03	-

I.2.2. Production d'huiles végétales et d'acides gras :

I.2.2.1. Obtention des huiles végétales :

Les huiles végétales sont produites par trituration des graines. Après nettoyage, elles subissent différentes étapes d'aplatissage, de cuisson et de pression conduisant à une huile dite «huile de pression » et un tourteau. L'huile vierge de première pression à froid est utilisée directement comme huile alimentaire. L'huile d'extraction est obtenue par récupération de l'huile résiduelle dans le tourteau ; pour ce faire, les industriels utilisent principalement comme solvant d'extraction l'hexane. Les huiles de pression et d'extraction peuvent contenir des composés gênants pour la qualité et la conservation des huiles ou empêchant des transformations chimiques ultérieures. Ces impuretés sont généralement des acides gras libres, des phospholipides, des protéines, des cires, des produits d'oxydation, des pigments et d'autres contaminations (pesticides, solvants...). Des études visent d'ailleurs à permettre la valorisation de ces co-produits.

L'élimination d'une partie ou de la totalité de ces substances est effectuée durant le raffinage (chimique ou physique). Après cette étape, les huiles végétales sont composées essentiellement de triglycérides qui seront hydrolysés d'une part en glycérol et d'autre part en acide gras [24].

I.2.2.2. Hydrolyse des triglycérides en acides gras :

L'hydrolyse des triglycérides contenus dans les huiles végétales peut être réalisée en batch (procédé Twitchell) ou en continu (procédé Colgate-Emery).

Actuellement en continu des triglycérides permet la production industrielle des acides gras (Schéma I.3), par action de vapeur d'eau à contre-courant dans une colonne, à une pression comprise entre 20 et 60 bars et une température de 250 °C. La réaction ne nécessite pas de catalyseur et au bout de 1 à 3 heures, la conversion des triglycérides est de 98-99 % [24]. Le glycérol formé durant l'hydrolyse est continuellement extrait du milieu réactionnel.

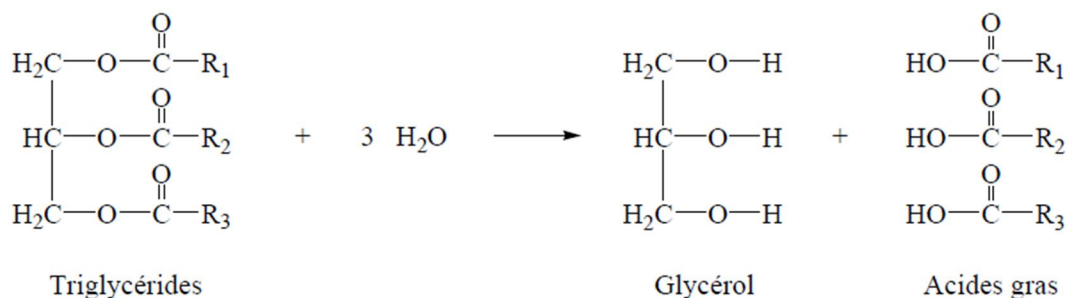


Schéma I.3 : Hydrolyse des triglycérides

I.3. Quercus (chêne vert) :

A l'Est, on le trouve dans Djebel Aures, où il est, en mélange avec le pin d'Alep, tel est le cas de la forêt de Belezma, de Bou-Arif de Sgag et de l'Oued Fedala.

Au centre du pays où il est en concurrence avec le pin d'Alep ; il recouvre les versants de l'Atlas méridien en taillis dégradés. Il forme des taillis médiocres dans les régions de Tablat et Sour-El Ghozlan, par contre à Tenès, il est possible de trouver de belles futaies qu'il faut bien traiter afin de les conserver. C'est en Oranie que sont localisées les plus importantes yeuseries, dans les régions de Tiaret, Frenda et Saida en forêt de Sdamas et de Hassasna en taillis dégradés. Le Quercus forme de vieilles futaies dans la région de Tlemcen [1].

I.3.1. Caractères généraux du Quercus :

I.3.1.1. Taxonomie du Quercus [25]:

Le tableau I.5 présente la taxonomie de Quercus :

Le tableau I.6 : Taxonomie de Quercus

Règne	Végétale
Embranchement	Spermaphytes, trachéophytes
Sous-embranchement	Ptéropsidés
Classe	Angiospermes
Sous-classe	Dicotylédone
Ordre	Fagales ou « Apétales »
Famille	<i>Fagacées</i> ou « cupulifères »
Ordre	<i>Fagales</i>
Genre	<i>Quercus</i>
Sous genre	<i>Sclérophylloïdes</i>
Espèce	<i>Quercus ilex</i>

I.3.1.2. Description botanique du Quercus [26]:

Le Quercus est très polymorphe. Aussi est-il difficile de le décrire avec précision. Pourtant on l'identifie facilement car il est l'un des rares chênes à feuilles persistantes. On le distingue bien de Quercus suber, lui aussi à feuilles persistantes mais caractérisé par son écorce. On le distingue de Quercus coccifera dont les feuilles, également persistantes, sont petites et piquantes, et dont la fructification est bisannuelle. Parfois, cependant, on a signalé bien à tort la présence de Quercus là où n'existait que le Quercus Kermès.



Figure. I.4 Récolte de Quercus

Cet arbre dispose d'un tronc court et d'un houppier très développé et globuleux. Son écorce est grise et lisse, avec une tendance à se fendiller dans les deux sens. Ses feuilles persistantes, alternes, coriaces et mesurant de 3 à 9 cm, ont une marge dentée ou lisse, parfois à bord enroulé et avec un pétiole court et vert foncé. Ces feuilles sont luisantes sur le dessus, pubescentes et blanchâtres en dessous, il s'agit d'une espèce monoïque, comprenant des fleurs unisexuées, les mâles étant de petits chatons pendant à la base des pousses de l'année. Ses fruits sont des glands bruns, mesurant entre 1 et 3 cm de longueur.

I.3.1.2.1. Répartition en Algérie [27]:

En Algérie, cette essence est présente de la frontière Tunisienne à celle du Maroc. Le Quercus s'étend surtout dans la partie occidentale. Il couvrait une grande superficie (680 000 hectares selon BOUDY, alors que LETREUCH-BELLAROUCI, indique une superficie de 354 000 hectares.

Dans l'Oranie, son expansion commence à l'Est des monts de Tlemcen où il constitue d'importants massifs forestiers allant de Sebdou à la frontière Algéro-marocaine. Il constitue des formations mixtes avec les thuyas aux environs de Maghnia et de Sabra. Dans la région de Tiaret notamment le massif de Tagdempt et des Sdamas (forêts du tell),

se rencontrent des forêts importantes à base d'un mélange de Quercus et de pin d'Alep et à El Hassania (Saida), il est rencontré à 1260 mètres d'altitude.

Au niveau de l'Algérois, les peuplements de Quercus sont également assez importants. Cette essence est rencontrée dans le massif de Zaccar et forme un taillis qui descend jusqu'à Miliana. Dans celui de Boughar, elle est mélangée au pin d'Alep, alors que dans le massif de Theniet el Had et celui de Mouzaia, elle constitue le tapis végétal. Dans l'atlas Blidéen, sur les monts de Chréa, elle est rencontrée sous forme de maquis. Sa présence est également notée dans l'Ouarsenis.

A l'Est le Quercus est présent sur les monts de Medjerda, sur les monts de Tébessa à Ain el Badie. Dans les Aurès, il se cantonne en zones steppiques sur les versants des djebels, souvent à des altitudes supérieures à 1200 mètres. Sur le massif du Chélia sont rencontrées des forêts mixtes de Quercus et de cèdres. Sur les monts de Belezma, cette essence constitue des taillis sur la pente Nord, et des maquis à Quercus et genévrier sur la pente Nord-est. Le Quercus se rencontre également dans le constantinois, de même qu'au niveau des massifs de Babor et Tababor où il occupe de grandes surfaces.

Au Sud c'est dans l'atlas saharien, notamment la région de Djelfa et du djebel Senalba que l'on rencontre le Quercus, occupe une très grande partie de la surface forestière Algérienne ; on le trouve partout, aussi bien sur l'Atlas saharien que l'atlas Tellien où il forme de belles forêts en Kabylie et sur les monts de Tlemcen, les plus importantes chênaies sont localisées en Oranie, en peuplements purs ou mélangés avec le pin d'Alep dans la région de Tiaret, et de Saïda. Il se trouve sous forme de futaies âgées dans la région de Tlemcen.

On trouve le Quercus sur les régions côtières, les massifs montagneux, littoraux et l'Atlas Tellien inclus dans le domaine Maghrébin-Méditerranéen où il se mélange au cèdre, au Quercus zeen et au Quercus afares ; dans l'étage humide frais, dans l'étage subhumide, il entre en concurrence avec le Quercus liège (sur sol siliceux) ou encore avec le pin d'Alep. Dans son faciès continental, de l'étage semi-aride froid et frais lié au domaine Maghrébin-steppique, il se mélange au pin d'Alep et au genévrier rouge. Dans la variante tempérée du semi-aride, il entre en contact avec le thuya.

I.3.2. Caractères climatiques :

Le Quercus s'accommode à différents types de climats. Il supporte autant les froids hivernaux que les grandes sécheresses estivales. En effet, le Quercus peut supporter un

indice xérothermique, vis-à-vis de la température, le Quercus supporte une variation de température minimale "m" allant de -3°C à $+7^{\circ}\text{C}$, atteignant une valeur de -7°C au Maroc; la limite inférieure extrême étant -15°C . Il résiste à des températures maximales (M) pouvant atteindre 42°C .

Son aptitude à s'accommoder à des conditions climatiques variées permet aussi de couvrir plusieurs étages bioclimatiques semi-aride, subhumide dans leurs variantes froides, fraîches et tempérées et même très froides au Maroc.

Dans l'étage semi-aride il représente le type xérophile de la Quercus, localisée en Algérie, dans les Aurès et les montagnes du sud Oranais. Mais c'est dans les étages subhumide et humide qu'il connaît son plein développement en peuplant de vastes massifs forestiers surtout dans la partie occidentale de l'Algérie [27].

CHAPITRE II :
EXTRACTION SOLIDE-LIQUIDE

II.1. Introduction:

Historiquement, l'extraction solide-liquide appelé aussi l'extraction par solvant est l'une des opérations unitaires les plus anciennes. Accomplie couramment à la maison où elle s'apparente directement à la réalisation du café quotidien, elle est aussi très employée en industrie particulièrement en hydrométallurgie (dissolution sélective de minerais ou lixiviation) et dans l'industrie agroalimentaire et des cosmétiques (sucre de betteraves, huiles, essence naturelles...).

L'évolution des techniques est motivée par la diversité des matières premières et par l'optimisation des conditions d'échange entre phases tout en cherchant à minimiser la consommation de solvant. C'est au cours du 18^{ème} siècle que commence l'utilisation de solvant organique pour l'extraction des matières naturelles.

Le premier brevet utilisant le solvant organique pour extraire la graisse à partir d'arêtes, d'os et de bois a été réalisé par **E. Deisse en 1855**. Une année plus tard, il développa une méthode pour l'extraction des huiles de graines. Depuis cette date, l'extraction par solvant a été mise en œuvre comme procédé industriel dans la récupération de l'huile de nombreuses graines lorsque l'opération mécanique s'avère peu commode (soja, mais...) ou pour récupérer davantage d'huile dans des tourteaux appauvris (grignon d'olive...) [28].

II.2. Principe:

Dans les processus d'extraction et de séparation de molécule spécifiques (molécules actives) présentes dans un milieu solide, l'opération fait souvent appel, d'un point de vue technologique, à la diffusion au sein du solide d'un fluide (liquide) porteur, dit solvant d'extraction; l'extraction se présente ainsi comme une interaction solide-liquide.

Cependant, le solvant, capable de «mettre en solution » un ou plusieurs composants solides, cristallisés ou liquides, dénommé soluté [28]. Génère une solution ou un extrait (solvant+soluté). Le transfert de ces molécules actives recherchées, vers le milieu extérieur a lieu grâce à une diffusion ayant pour élément moteur le gradient de concentration en soluté entre la solution au voisinage intime de la phase solide (plus concentrée) et la phase liquide. A la fin de l'opération, le système tend vers l'équilibre et la diffusion est quasi nulle. Par contre si la phase liquide est continuellement renouvelée, la diffusion se poursuit jusqu' à épuisement de la phase solide [29].

A la fin de l'opération, le solide épuisé, appelé résidu, inerte ou insoluble, contient très peu ou pas de soluté. En règle générale, c'est la solution qui constitue la phase noble, mais il se peut que ça soit le résidu solide insoluble qui présente la vraie valeur économique [30].

L'extraction est une opération ancienne utilisée pour retirer des plantes et de certains organes d'animaux, des produits alimentaires, pharmaceutiques ou odoriférants, sous formes de breuvages, drogues ou parfums. Les solvants utilisés dans ces procédés de séparation des produits végétaux sont généralement l'eau, les alcools, les solvants organiques et/ou chlorés... etc.

Les opérations d'extraction solide-liquide regroupent plusieurs méthodes différentes consistant toutes à faire interagir le solvant sur le matériau solide afin de dissoudre ses composants solubles:

-La percolation: consiste à laisser couler un solvant (généralement très chaud) sur un lit de solides finement divisés. La préparation du café relève de cette opération [31].

-La décoction: est l'opération dans laquelle le solide est plongé dans le solvant liquide mis en ébullition, il s'agit d'une opération brutale qui doit être réservée à l'extraction de principes actifs non thermolabiles. Elle est cependant très rapide et parfois indispensable [31].

-L'infusion: est une décoction durant laquelle le solvant est chauffé sans être mis en ébullition, suivie du refroidissement du mélange. La préparation du thé est l'exemple type de cette opération [32].

-La macération: est une infusion dans un solvant à froid. L'opération bien que généralement longue et à rendement souvent médiocre, est la seule méthode utilisable dans le cas de l'extraction d'un ensemble de molécules fragiles. Pour être efficace, une macération, peut durer de 4 à 10 jours environ ; ceci peut présenter quelques inconvénients, en termes de fermentation, ou de contamination bactérienne notamment si le solvant utilisé est l'eau. Ces phénomènes peuvent entraîner une dégradation rapide des molécules actives. En vue d'éviter ou de réduire ces inconvénients, la macération peut être opérée dans un récipient couvert, le tout à l'abri de la lumière et, dans certains cas, maintenue dans un réfrigérateur [32].

-La digestion: est une macération à chaud. Cette opération et la macération sont utilisées particulièrement en pharmacie et en parfumerie. Il s'agit là d'une opération plus rapide que la précédente, ne posant généralement aucun problème de conservation ni de contamination bactérienne [32].

-L'éluion: consiste à enlever un soluté fixé à la surface d'un solide par simple contact avec un solvant. Elle est fréquemment utilisée dans les méthodes d'analyse [31].

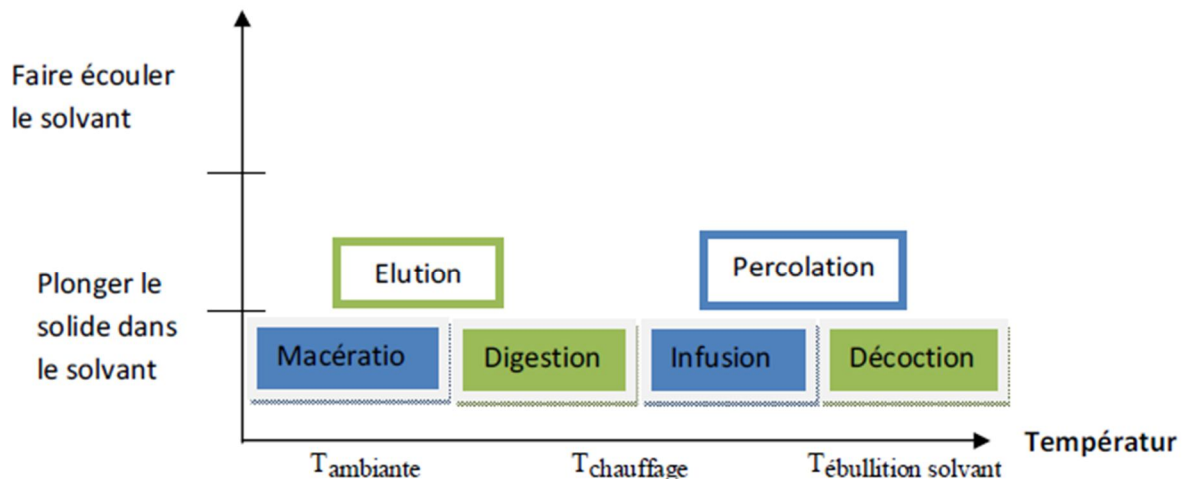


Figure II.1: Schéma des différents modes d'extraction en fonction de la température avec le solvant [32]

II.3. Mécanisme de l'extraction:

L'extraction solide/liquide est réalisée par contact intime entre le solide et le solvant. Au cours de l'extraction, la concentration du soluté dans le solide varie sans interruption, ce qui explique un état non stationnaire de transfert de matière. Une série de processus successifs a lieu traduisant l'interaction entre le solide contenant initialement le soluté, et le solvant effectuant la séparation; ces processus concernent:

1. la diffusion du solvant au sien de la matrice solide.
2. la dissolution de soluté dans le solvant.
3. la diffusion de soluté dissous dans le solvant de la matrice solide vers la surface
4. le transfert par convection ou diffusion du soluté contenu dans la solution près du solide vers la masse restante du solvant.

L'extraction, souvent étudiée au plan phénoménologique comme une opération unifiée, peut être analysée en termes de cinétique et de rendement totale. La cinétique est généralement exprimée en termes de concentration du soluté dans le solide par unité de temps (dx/dt). La nature séquentielle de ces quatre processus fait que l'opération globale d'extraction se déroule à la vitesse du processus le plus lent, qualifiée alors du processus limitant du procédé. Dans le cas de la plupart des végétaux, c'est l'étape du transfert du solvant à travers la matrice solide qui constitue l'étape limitant. En effet, la microstructure naturelle des végétaux génère une mauvaise aptitude quant à la diffusion interne des liquides. Une relation étroite existe alors entre la vitesse d'extraction et la structure de la matière. Pour mieux analyser cet aspect, il faudrait commencer par aborder les notions théoriques du transfert de masse.

II.4. Facteurs influençant les performances de l'extraction:

II.4.1. Taille des particules:

Tous les auteurs s'accordent sur l'effet généralement positif du broyage sur les opérations d'extraction. Le broyage du solide permet d'intensifier les phénomènes de transfert du solvant à travers l'augmentation de la surface spécifique (surface d'échange entre le solvant et le solide) mais également la réduction de la distance de pénétration dans le matériel [33].

Nous pouvons ainsi citer à titre d'exemples que de plus grands rendements d'extraction de composés phénolique et d'anthocyanes ont été observés avec la diminution de la taille des particules de tournesol; ou des résidus de pression de jus de cassis [34].

On est cependant limité dans la finesse des particules: la présence de fines induit une exagération dans ce sens et implique une réduction notable de la perméabilité du lit de solides au solvant, ce qui entraîne l'établissement de courants préférentiels bloquant ainsi le processus d'extraction dans certains endroits où le solvant ne peut plus circuler [29].

II.4.2. La nature du solvant:

Un solvant est, par définition, une substance qui a le pouvoir de former avec d'autres substances une solution homogène. Un solvant d'extraction est choisi en fonction de :

- Ses propriétés physiques: densité, viscosité, point d'ébullition, chaleur spécifique, etc. déterminant les conditions de l'épuisement, vitesse d'écoulement et de filtration, conditions de distillation et de concentration, pertes par volatilisation... etc.

- La nature des principes à dissoudre.
- Ses caractéristiques économiques et son prix de revient.

Le solvant doit être sélectif, posséder une grande capacité de dissolution, une température d'ébullition peu élevée, une faible viscosité et être, si possible, non toxique, ininflammable, et non explosif [35].

II.4.3. La température [31]:

Il est difficile de cerner de façon simple l'influence de la température sur l'extraction.

Dans la plupart des cas, les gammes élevées de température sont favorables au rendement d'extraction et ceci pour quatre principale raison:

- La chaleur facilite l'extraction en perméabilisant les parois cellulaires par dénaturation.
- La gamme hautes températures usuelles, augmente la solubilité des matières à extrait.
- Enfin, elle diminue la viscosité des solvants d'extraction, ce qui facilite non seulement le passage du solvant à travers la masse de substrat solide, mais aussi les opérations ultérieures de séparation.

La limite supérieure de la température est imposée par le point d'ébullition du solvant, par les risque de:

- Dégradation thermique du soluté.
- Risque d'extraire des composés nuisibles.

II.4.4. Temps d'extraction:

Les quantités de substances extraites sont fonction du temps de séjour du matériel au sein du solvant (temps nécessaire à la pénétration du solvant à l'intérieur des vacuoles, dissolution du composé... etc).

Généralement une élévation de la température traduisant l'agitation moléculaire permet de diminuer les temps de contact et ce, sans diminution notable du rendement.

A titre indicatif, une méthode comme la macération dure environ 8 à 10 jours, par contre des méthodes comme la décoction ne nécessitent que temps de contact rapides de l'ordre d'une dizaine de minutes [32].

II.4.5.Degré d'agitation:

L'agitation mécanique des particules dans le solvant, qui permet leur maintien en suspension et l'homogénéisation du milieu, a un effet toujours favorable sur l'opération.

Dans le cas de l'extraction aqueuse, l'agitation permet de réduire la résistance au transfert de solutés au niveau de l'interface solide liquide (couche limite) et d'augmenter le coefficient de transfert.

Si l'agitation est maintenue durant longue période, elle va favoriser les chocs entre les différentes particules et permettre ainsi l'éclatement de certaines cellules qui vont libérer leur contenu cellulaire dans le milieu [29].

II.5 .Les différentes méthodes d'extraction:

II.5.1. Extraction par la méthode Folch:

Pour la méthode de Folch est basée sur le mélange du méthanol et du chloroforme.

II.5.1.1. Les Avantages de la méthode Folch: C'est une méthode standard et bien établie à déterminer lipides totaux.

II.5.1.2. Les inconvénients: les effets néfastes du chloroforme sur l'environnement.

II.5.2. Extraction assistée par micro-onde :

Les micro-ondes peuvent pénétrer les matières biologique et agir sur les molécules polaires telles que l'eau pour leur communiquer un mouvement de fluctuation ce qui se traduit donc par une augmentation de la température de la matière en question à la profondeur de pénétration.

L'extraction assistée par Micro-ondes (EAM) offre un transfert rapide d'énergie et un chauffage simultané de l'ensemble «solvant et matrice végétale solide». En absorbant l'énergie des micro-ondes, l'eau présente dans la matrice végétale favorise la rupture des cellules facilitant ainsi la libération des produits chimiques de la matrice et améliorant leur extraction [36].

II.5.3. Extraction assistée par ultrason:

Au-delà de 20 KHz, les ondes sonores généralement des vibrations mécaniques dans un solide, un liquide ou un gaz. À la différence des ondes électromagnétiques, les ondes sonores peuvent propager dans une matière et elles impliquent des cycles d'expansion et de

compression lors de la propagation dans le milieu. L'expansion peut créer des bulles qui se forment, se développent et s'effondrent dans un liquide. Près d'une surface solide, l'effondrement de cavité est asymétrique et produit un jet de liquide à grande vitesse. Le jet liquide a un fort impact sur la surface solide [37].

Il existe deux conceptions générales des extracteurs assisté par ultrason: les bains ultrasoniques ou les extracteurs fermés équipés d'un capteur ultrasonique. Les effets mécaniques des ultrasons induisent une plus grande pénétration du solvant dans les matériaux cellulaires et améliorent le transfert de masse. Les ultrasons dans l'extraction peuvent également perturber les parois cellulaires, facilitant la libération de leur contenu. Par conséquent, l'efficacité de rupture des cellules et du transfert de masse sont cités en tant que deux facteurs principaux menant eux bonnes performances de l'extraction avec la puissance ultrasonique [38].

II.5.4. Extraction par Soxhlet:

II.5.4.1. Description:

L'extraction par Soxhlet, qui a été employé pendant longtemps, est une technique standard et la référence principale pour évaluer la performance d'autres méthodes d'extraction solide-liquide. L'extraction par Soxhlet est une technique générale et bien établie, et qui dépasse en performance les autres techniques conventionnelles d'extraction, excepté dans le cas de l'extraction des composés thermolabiles [39].

Dans un système conventionnel de Soxhlet comme montré dans la figure II.2, la matière végétale est placée dans une cartouche, et remplie de solvant frais condensé à partir d'un ballon à distiller. Quand le liquide atteint le niveau de débordement, un siphon aspire la solution de la cartouche et la décharge de nouveau dans le ballon à distiller, portant les corps dissous extraits dans le liquide en bloc. Dans le ballon, le corps dissous (soluté) est séparé du solvant par distillation. Le soluté reste dans le flacon et le solvant frais passe de nouveau dans le lit de solide. L'opération est répétée jusqu'à ce que l'extraction complète soit réalisée [40].

L'extraction par Soxhlet dépend fortement des caractéristiques de la matrice solide et de la dimension des particules vu que la diffusion interne est souvent l'étape limitant pendant l'extraction. Pour l'extraction de l'huile totale des graines oléagineuses, une extraction pendant 2h a donné efficacité de rendement d'extraction de 99% si la dimension

particulaire était de 0.4 millimètre, alors que 12h extraction étaient nécessaires pour obtenir la même efficacité si la dimension particulaire était de 2.0 millimètres [40].

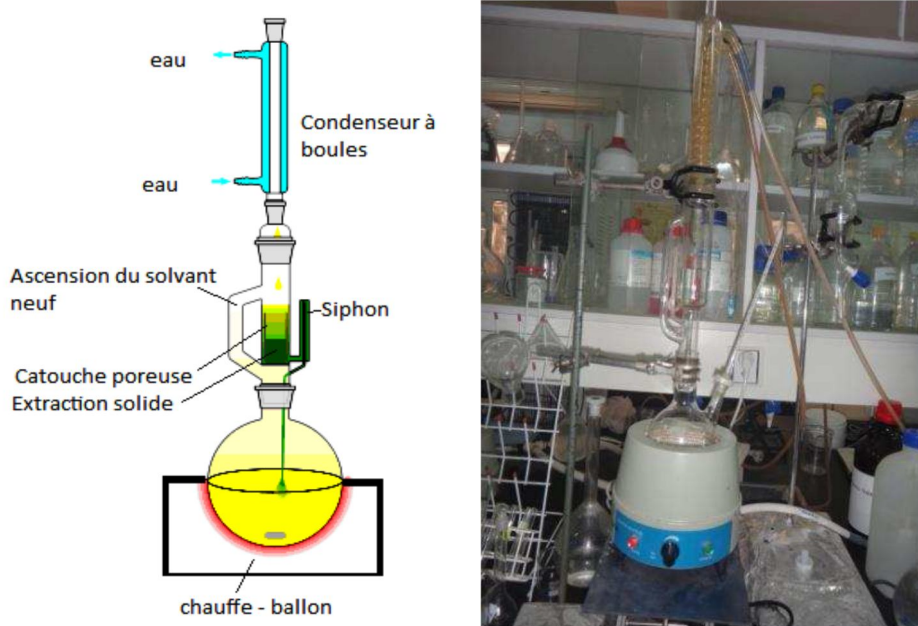


Figure II.2: Schéma et Montage d'un appareil de Soxhlet

II.5.4.2. Les avantages et les inconvénients de l'extraction par Soxhlet [41]:

Avantages: Le déplacement de l'équilibre de transfert en mettant à plusieurs reprises le solvant frais en contact avec la matrice solide.

Le maintien d'une température relativement élevée d'extraction avec la chaleur du ballon à distiller.

Aucune nécessité de filtration après l'extraction. En outre, la méthode de Soxhlet est très simple et bon marché.

Inconvénients: Le temps d'extraction est long et une grande quantité de solvant est nécessaire, il est impossible d'accélérer le processus par agitation, La grande quantité de solvant utilisée exige une étape d'évaporation/concentration.

La possibilité de dégradation thermique des composés cible ne peut pas être ignorée vu que l'extraction s'opère habituellement au point d'ébullition du solvant pendant un temps assez long.

La grande quantité de solvant ainsi que la longue durée de l'opération ont de larges critiques de cette méthode.

CHAPITRE III :
NOTIONS SUR LES
TRANSFORMATEURS ELECTRIQUES

III.1. Introduction :

Les transformateurs de puissance sont des composants essentiels des systèmes de transport et de distribution de l'énergie électrique. Ils constituent l'un des éléments les plus chers et il est donc fondamental qu'ils fonctionnent correctement durant de nombreuses années. La plupart des transformateurs de puissance à travers le monde sont remplis avec des liquides isolants. Ces liquides permettent d'assurer aussi bien l'isolation électrique (par imprégnation des isolants solides, celluloses en particulier) que le transfert de chaleur.

III.2. Constitution des transformateurs de puissance [42]:

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

Les principaux organes du transformateur sont :

- Les bornes de traversées basses et hautes tensions qui peuvent être isolées respectivement par de la porcelaine et du papier imprégné d'huile ou de résine époxy. Elles permettent le transit de la puissance. Certaines sont immergées, notamment pour les très hautes tensions, d'autres sont sèches.
- La cuve constituée de tôles d'acier. Les parois de la cuve sont, selon les modèles, radiantes à ailettes ou rigides équipées de radiateurs amovibles connectés par une vanne d'arrêt. La structure et les soudures d'assemblage peuvent être renforcées dans le cas où une bonne tenue au vide est nécessaire.
- Le noyau magnétique constitué de tôles d'acier au silicium à grains orientés. L'empilage et l'assemblage des tôles doivent être réalisés de manière à ce que le transformateur ait les meilleures performances possibles du point de vue électrodynamique, électrique et acoustique.
- Les enroulements (feuillard ou rond, ou méplat de cuivre ou d'aluminium) sont montés sur le noyau. Les formes de bobinages, les sections et les nombres de spires sont conditionnés par les contraintes à maîtriser en termes électriques, thermiques et mécaniques. Chaque bobine est munie de canaux de refroidissement permettant d'assurer la circulation d'huile et les échanges thermiques.
- Le conservateur d'huile réservoir métallique est situé sur le dessus du transformateur. Il joue un rôle de vase d'expansion pour l'huile. Les variations de température de l'huile impliquent des variations du volume. Le conservateur

permet au niveau d'huile de varier sans affecter la pression dans le transformateur, ni découvrir (mettre à nu) les parties actives. Dans certains cas, une poche souple est présente dans le conservateur, elle permet d'éviter à l'huile d'entre en contact avec l'air ambiant. Certains transformateurs sont munis d'assécheur permettant de limiter la teneur en eau de l'air pénétrant dans le conservateur.

- Les changeurs de prise en charge ou hors charge.
- Le fluide diélectrique (huiles minérale, synthétiques ou végétales).
- Les isolant solides (papiers à base de celluloses, rubans, vernis, résines époxydes, carton, bois...).

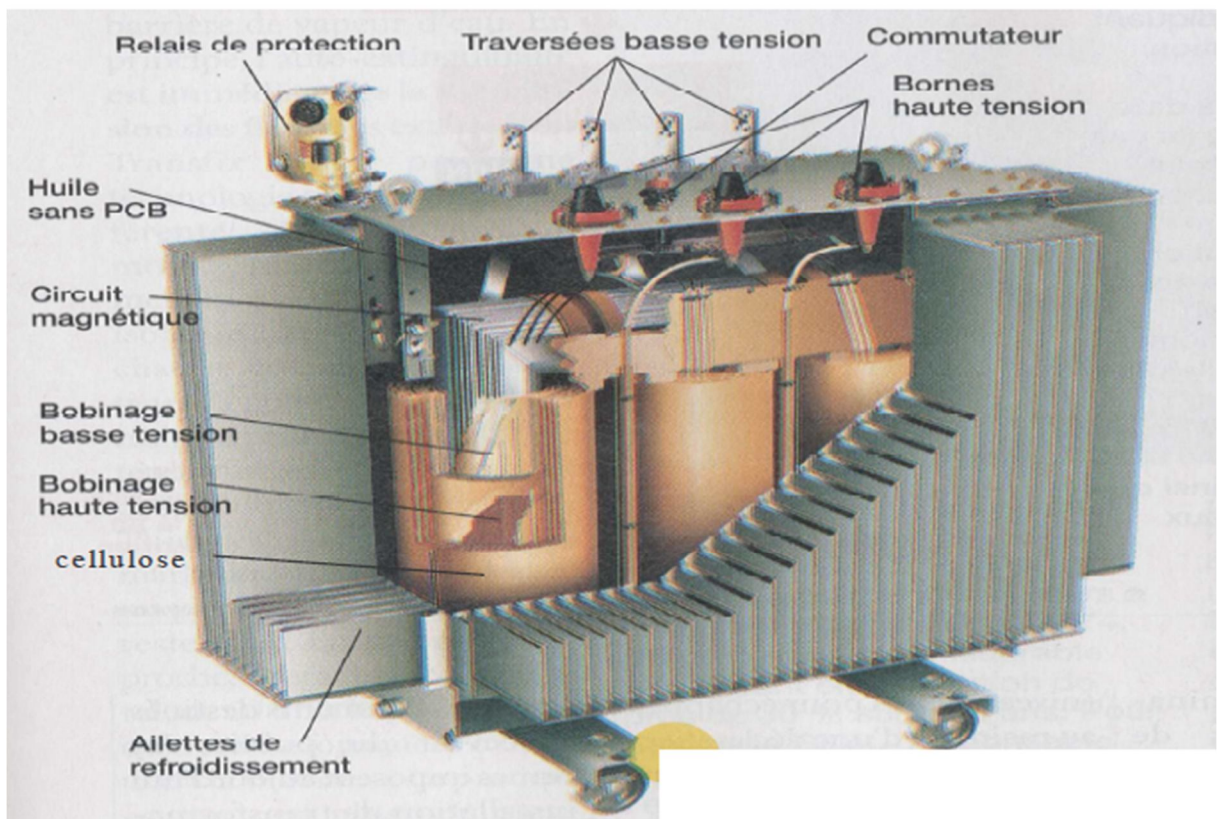


Figure III.1 : Constitution des transformateurs de puissance

III.3. Les isolants dans les transformateurs de puissance :

III.3.1. Isolation liquide :

III.3.1.1. Huiles minérales isolante :

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

généralement remplis d'huile minérale. Les caractéristiques principales requises pour l'huile minérale sont [42].

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

L'huile minérale est obtenue à partir du raffinage du pétrole brut. Selon l'origine du pétrole et du processus de raffinage, on peut identifier différents types d'huiles (figure III.2).

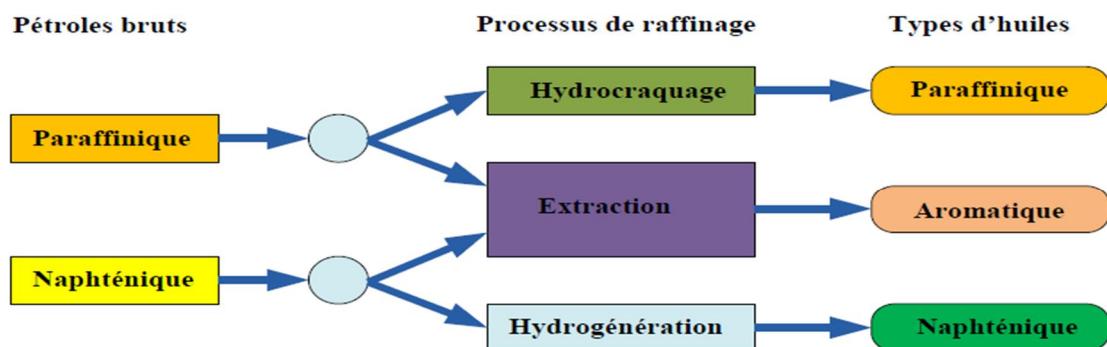


Figure III.2 : Processus de raffinage pour les huiles brutes

Une fois les impuretés enlevées, ces huiles deviennent des mélanges très complexes, elles peuvent comporter plus de 3000 hydrocarbures différents [43]. Ces molécules ne comportent que du carbone et de l'hydrogène. Elles sont divisées en trois groupes comme le montre la figure III.3 : les alcanes (ou paraffines), les cyclanes (ou naphène) et les composés aromatiques. D'autres constituants peuvent être présents dans l'huile, à savoir de petites quantités de soufre (0.1 à 7% en masse), d'azote (0.001 à 2%) et des traces d'oxygène (400 à 600 ppm en masse). La structure générale de l'huile minérale est $C_{20}H_{41.6}O_{0.3}$ avec une masse moléculaire moyenne située entre 250 et 300 [44].

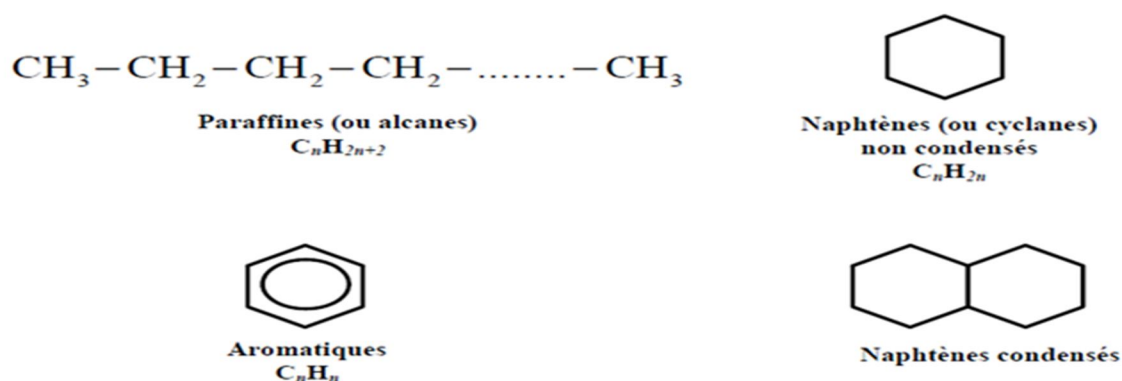


Figure III.3 : Principaux constituants de l'huile minérale issue du pétrole brut

Selon le processus de raffinage, les proportions de paraffines, de naphtène et d'aromatiques peuvent varier de 40 à 60%, 30 %, et 5 à 20% respectivement [44]. La composition typique des types d'hydrocarbures est donnée dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Composition typique des bruts pétroliers (en%)

Types d'hydrocarbures	Type de brut pétrolier		
	Parafiniques	Mixte	Naphténique
Parafiniques	20	40	20
Naphténique	25	40	65
Aromatique	15	20	15

Dans ses molécules, deux types de structure existent : en chaîne ou cyclique. Compte tenu de leurs doubles liaisons, les composés aromatiques sont de nature cyclique, sont plus instables et donc plus réactifs que les composés Parafiniques et naphténiques.

III.3.1.2. Huiles synthétiques :

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

- Les hydrocarbures aromatiques.
- Les hydrocarbures aliphatiques tels que les polyoléfines.
- Les esters synthétiques ou esters organiques (esters de pentaérythritol, les phtalates).
- Les silicones.

Les liquides synthétiques sont un peu dans une position intermédiaire entre les PCB et les huiles minérales à cause de leur point d'éclair et leur température d'auto-inflammation. Les liquides synthétiques appartiennent aux liquides ayant un point d'éclair élevé. On les appelle également liquide ininflammables (liquides qui ont un point d'éclair minimum au-dessus de 300°C). En raison de ce degré élevé de résistance à l'inflammation, ils sont utilisés dans les transformateurs situés dans les zones urbaines (c'est-à-dire là où la sécurité des personnes et des biens pourrait être compromise par le feu) [45].

III.3.1.3. Huiles silicones :

Les silicones, ou encore polysiloxanes, sont des composés inorganiques formés d'une chaîne silicium-oxygène (...-Si-O-Si-O-Si-O-...) sur laquelle des groupes se fixent, sur les atomes de silicium. Certains groupes organiques peuvent être utilisés pour relier entre elles plusieurs de ces chaînes (...-Si-O-...).

Le type le plus courant est le polydiméthylsiloxane linéaire ou PDMS. La formule générale des huiles silicones est $(\text{CH}_3)_3\text{Si}-(\text{C}_2\text{H}_6\text{OSi})_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$. Les huiles silicones utilisées dans les transformateurs de puissance correspondent à des enchaînements avec n égal à 40 -50 afin d'obtenir une viscosité acceptable avec un point de feu supérieur à 330°C. Elles possèdent de bonnes propriétés contre le vieillissement et l'oxydation. Leur stabilité est liée à l'énergie de la chaîne Si-O (374 au lieu de 245 KJ/mol pour la chaîne CC). L'huile silicone est incolore, elle est caractérisée par un point d'écoulement très bas comparé à celui des huiles minérales, même si sa viscosité à 20°C est plus élevée.

Les huiles silicones sont également utilisées pour l'imprégnation de condensateurs au film de polypropylène métallisé.

III.3.1.4. Les huiles végétales ou esters naturels :

Leur composition chimique est celle triester provenant principalement de triglycérides. La formule d'un ester est R-COO-R. La figure III.4 donne la structure chimique d'une huile végétale.

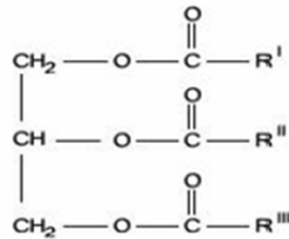


Figure III.4 : Structure générale d'une huile végétale

Les huiles végétales (ou esters naturels) sont obtenues par estérification d'un tri-alcool simple, avec trois acides gras. Ces acides sont mono-carboxyliques de formule (R-COO-R), à chaîne linéaire non branchée, comprenant un nombre pair d'atomes de carbone. Ils peuvent être saturés (sans double ou triple liaison) ou insaturés et parfois hydroxylés. Les triglycérides sont obtenus par trituration (broyage et pression) des grains.

Les huiles végétales sont en générale très peu toxiques et possèdent une excellente biodégradabilité. Ces qualités sont dues notamment à une faible résistance à l'oxydation et l'hydrolyse. Ces deux caractéristiques, qui sont favorables à l'aspect éco-toxicologique, représentent un désavantage important pour les applications électrotechniques. En outre, leur comportement diélectrique n'est pas très élevé. Malgré ces inconvénients, les huiles végétales sont déjà utilisées dans les transformateurs de distribution et des tentatives sont en cours pour étendre leur utilisation dans les transformateurs de puissance. Deux unités ont été d'ailleurs installés ces dernières années : l'une au Royaume-Uni (90MVA/132KV) et l'autre en Brésil (245 KV/22Mvar) [46].

III.3.1.5. Choix d'un liquide isolant pour une application spécifique :

Le choix d'un liquide pour une application donnée doit assurer la fiabilité du fonctionnement des équipements ainsi que la sécurité des opérateurs. Il existe toujours un compromis entre les performances techniques du liquide isolant et son coût.

Les hydrocarbures aromatiques présentent des propriétés diélectriques nettement supérieures à celles des huiles minérales, cependant, leurs prix restent élevés ; 4 à 5 fois

plus. Ils sont utilisés dans les câbles et les condensateurs, où le fabricant peut bénéficier de meilleures propriétés d'imprégnation en réduisant la taille des équipements et ainsi obtenir un équipement plus puissant et moins coûteux que s'il était imprégné d'huile minérale. Dans le cas des transformateurs, il n'est pas possible de titrer davantage des meilleures propriétés diélectriques des liquides synthétiques. Et c'est pour cette raison que les huiles minérales sont universellement utilisées dans cette application. Toutefois, lorsque la résistance au feu devient un paramètre dominant, les transformateurs sont imprégnés d'huiles silicones ou d'esters. Ces produits sont ininflammables. Comme le sont les polychlorobiphényles (PCB). D'autre part, ils présentent un point de feu très élevé (> 300°C), ce qui limite le risque d'inflammation du liquide. Le tableau III.2 illustre les différents types d'huiles pour divers types de transformateurs [47].

Tableau III.2 : Choix du liquide isolant pour différents types de transformateur [47]

	Huile minérale	Fluide silicone	Ester synthétique	Huiles végétales (Ester naturels)
Transformateurs de puissance	A	X	B	B
Transformateurs de traction	A	A	A	X
Transformateurs de distribution	A	A	A	A
Transformateurs d'instrument	A	X	X	X
A= Largement.		B= Utilisé moins fréquemment.		
X= Couramment non utilisé.				

III.3.2. Isolation solide :

III.3.2.1. Papier et carton :

Les papiers et les cartons sont des matériaux isolants possédant des caractéristiques diélectriques excellentes. L'imprégnation par un isolant liquide, essentiellement l'huile minérale leur confère une rigidité diélectrique remarquable. Le papier Kraft est l'un des papiers les plus utilisés dans l'industrie électrique [48].

Ces isolants solides sont constitués de fibres de celluloses (chaînes de glucose extraites de la pulpe de bois ou de fibres de coton). Les celluloses sont formées de longues

chaînes comprenant environ 1200 anneaux de glucose reliés par des ponts d'oxygène (figure III.5).

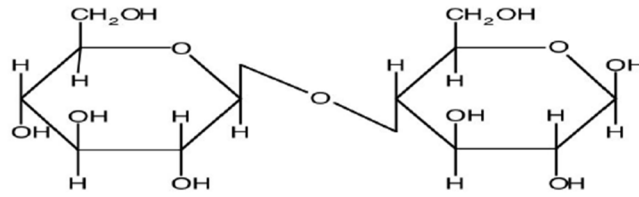


Figure III.5 : Motif élémentaire d'une cellulose

III.3.3. Complexe huile/papier :

L'huile assure avec le papier un complexe isolant très efficace. Ce complexe constitue une clé maîtresse dans l'isolation électrique dans un transformateur de puissance. C'est également sa composante la plus fragile.

Les caractéristiques électriques des complexes sont obtenues grâce à l'huile, le papier diminuant sensiblement les caractéristiques de celle-ci.

La tenue mécanique du complexe est assurée par le papier. Les phénomènes vibratoires dus aux parties actives du transformateur sont en partie atténués par la présence des cales. On limite ainsi les contraintes subies par le complexe. Dans le but de renforcer la tenue mécanique du papier, celui-ci est disposé en bandes alternées de 75 μm d'épaisseur autour de la barre de cuivre. Le nombre de bandes de papier est généralement compris entre 3 et 12 [49].

Différentes caractéristiques peuvent être mesurées pour tester le papier :

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

Cette dernière caractéristique est de nos jours la plus utilisée pour évaluer du papier sur le plan chimique, le complexe papier/huile subit l'action de l'eau et de l'oxygène,

l'action de ces réactifs étant exaltée par la température. Les effets les plus importants sont observés sur le papier [49].

III.4. Rôle des huiles isolantes dans les transformateurs :

Les huiles isolant sont utilisées en électrotechnique comme imprégnant d'isolations cellululosiques ou comme produit de remplissage de matériels électriques très divers :

Transformateurs (de puissance, de distribution, de four, de mesure...) réactance, condensateurs, câble, traversées, disjoncteurs, changeurs de prise, etc..... Les volumes d'huiles employés varient de quelques litres pour les condensateurs, à plusieurs dizaines de milliers de litres pour les transformateurs de puissance. Leur rôle principal est d'éliminer l'air et les autres gaz de façon à améliorer la tenue diélectrique de l'isolation solide, sachant que la rigidité diélectrique des liquides est nettement supérieure à celle des gaz. Cependant, dans beaucoup d'application, ils servent à la fois à assurer l'isolation électrique et l'évacuation de la chaleur d'un assemblage, comme dans le cas des transformateurs [50].

III.5. Pourquoi des transformateurs remplis d'huile isolante ?

Les transformateurs remplis d'huile « immergés » ont été développés depuis plus d'un siècle. Cette technologie est toujours très utilisée, dans les transformateurs de puissance. Contrairement aux transformateurs de distribution, qui peuvent être « secs » aussi, différentes raisons expliquent cette préférence :

- Par rapport aux solides, les liquides refroidissent et isolent à la fois transformateur. Ainsi, les transformateurs immergés sont plus compact que les transformateurs secs de même puissance
- Les solides permettent d'obtenir des performances diélectriques équivalentes aux liquides, mais à des coûts beaucoup plus élevés.
- Les isolants solides utilisés seuls présentent des risques énormes aux décharges partielles (inclusions gazeuses) pour les niveaux de tension des transformateurs de puissance.
- Les analyses d'huiles (teneur en eau, analyse de gaz) permettent de diagnostiquer l'état du transformateur, à moindre coût.
- Les transformateurs immergés sont moins bruyants que les secs et provoquent ainsi moins de nuisance sonore [51].

Deuxième partie :

Expérimentation

CHAPITRE IV :
MATERIELS & METHODES

IV. 1. Introduction :

L'extraction solide liquide et la méthode de notre choix pour extraire une huile végétale (huile de Quercus). Tous les essais ont été réalisés avec un montage de chauffage.

En effet, les tests de caractérisation des huiles, ainsi que les matériels utilisés et la méthode appliquée, dans ce travail sont présentés dans ce chapitre.

IV. 2. Matériels et produits utilisés :**Tableau IV.1 : Regroupe les produits et matériels utilisés dans notre travail**

Produits	Matériels
<ul style="list-style-type: none"> • Quercus • n-Heptane • Ethanol 95% (C₂H₅OH) • Hydroxyde de potassium (KOH) • Indicateur coloré (phénolphtaléine) • Acétone (CH₃COCH₃) 	<ul style="list-style-type: none"> • Extracteur Soxhlet • Ballon 500 ml • Eprouvette graduée • Ampoule à décanté • Colonne de rectification • Réfrigérant à reflux • Bucher • Burette 50 ml • Eprouvette 100 ml • Entonnoir • Thermomètre • Matériel de protection • Balance 10⁻⁴g • Papier filtre • Pipette

Tableau IV.2. Matière première

NOM	Quercus
QUALITE	Fruit
ETAT	Solide
QUANTITR	3 kg

IV.2.1. Solvant d'extraction :

Heptane que l'on trouve habituellement dans l'industrie correspondant à un mélange d'hydrocarbure aliphatique en C₇ [52].

C'est un liquide incolore, volatil et de faible odeur caractéristique. Il est pratiquement insoluble dans l'eau mais miscible à de nombreux solvants organiques [53].

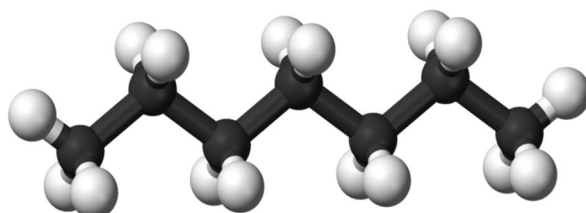


Figure IV .1 : Formule développée n-Heptane

Tableau. IV .3 : Caractéristiques physico-chimiques n Heptane

	Masse Molaire	Diamètre Moléculaire	T°ébullition	Solubilité	Point d'éclair	Viscosité Dynamique	Apparence	T° fusion
Heptane	100,2019±	0,623 nm	98,42 °C	3,40 mg·l ⁻¹	-4 °C	0,0393mPa·s	Liquide incolore,	-91 °C
C ₇ H ₁₆	0,0067g/mol			(eau, 25°C)		à 24,95 °C	volatil, d'odeur caractéristique	
	C 83,91 %,							
	H 16,09 %,							

IV.3. Appareillage et Protocol d'extraction solide liquide par Soxhlet :

IV.3.1. Expérimentations:

L'extracteur Soxhlet est représenté sur la figure. IV.2. Le solide (Quercus) est pesée dans une balance de précision la masse et broyer dans un mortier et ensuite mise dans le ballon du Soxhlet. Le solvant utiliser est le n-heptane ce dernier est introduit avec le solide dans le ballon puis chauffé à une température de 80 °C après deux heures d'extraction en filtre le mélange en récupère l'huile extraite et le solvant.



Figure IV.2: Appareil Soxhlet

IV.3.2. L'extraction huile de Quercus :

IV.3.2.1. Mode d'opérateur :

Nettoyer tous les équipements par l'acétone et réaliser le montage d'extraction, remplir le ballon 500 ml par une quantité de Quercus et ajouter 200 ml de solvant (n-heptane) dans le ballon et placer dans l'appareil. Après 02 heures d'extraction, la solution est filtrée, pour obtenir l'huile extraite et récupérer le solvant.

Les images ci-dessous englobent les étapes de l'extraction et de la récupération de solvant (Figure IV.3).



Figure IV.3 : Les étapes de l'extraction

IV.4. Caractéristiques physico- chimiques de l'huile de Quercus :

IV.4.1. Indice de réfraction :

L'indice de réfraction d'une matière, est un nombre qui caractérise le pouvoir qu'a cette matière, à ralentir et à dévier la lumière (souvent noté n). La réfraction mesurée grâce au prisme dépend de la modification de la vitesse de propagation de la lumière (vitesse de la lumière dans le vide ($C=299\,792\text{ Km/s}$) et la vitesse de la lumière dans le corps transparent (V)). L'indice de réfraction n a pas d'unité car c'est le rapport de deux vitesses.

On peut déterminer l'indice de réfraction par réfractomètre d'ABBE (Figure IV.4).

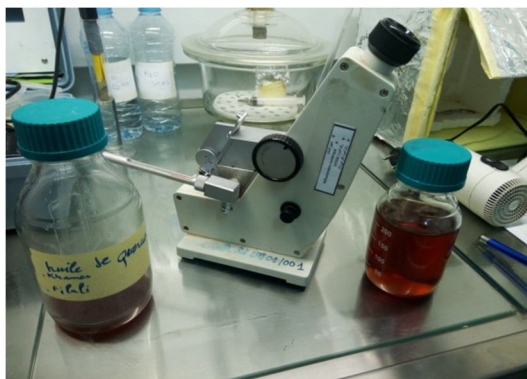


Figure IV.4 : Réfractomètre d'ABBE

IV.4.1.1. Mode opératoire :

Diriger l'appareil vers la lumière et après ouvrir et orienter convenablement le volet d'éclairage de l'échelle dès l'indice, régler le tirage des oculaires pour avoir une vision nette du réticule et de l'échelle de lecture, repérer la température à l'aide d'un thermomètre et relever le prisme mobile d'éclairage et nettoyer soigneusement les deux faces de verre apparentes avec l'acétone, déposer une quantité suffisante d'huile à l'aide d'une pipette. En tournant ensuite le bouton moleté de gauche, chercher à obtenir un maximum de contraste entre les deux plages et une ligne de séparation aussi nette que possible, une fois ces opérations effectuées, il suffit de regarder dans l'oculaire d'échelle et de lire la valeur de l'indice de réfraction sur l'échelle supérieure.

Une formule empirique permet d'évaluer l'indice de réfraction d'un liquide à 20 °C quand on l'a mesuré à une température légèrement différente.

$$n^{20} = n^T + 0.00045(T-20)$$

Équation IV.1

IV.4.2. Le potentiel l'hydrogène ou (pH) :

Le pH, qui est l'abréviation de potentiel hydrogène, est un paramètre servant à définir si un milieu est acide ou basique. Le pH 7, aussi appelé (pH neutre), caractérise un milieu neutre (ni acide ni basique). Il correspond au potentiel hydrogène de l'eau pure à 25°C. Les solutions dont le pH est inférieur à 7 sont acides. Celle dont le pH est supérieure à 7 est basiques. Nous avons mesuré le pH d'huile par papier pH.



Figure IV.5 : Mesure par papier pH

IV.4.3. Densité :

La densité d'une substance est égale à la masse volumique de la substance divisée par la masse volumique du corps de référence à la même température.

Pour les liquides et les solides, l'eau est utilisée comme référence, pour les gaz, la mesure s'effectue par rapport à l'air. Elle est notée d et n'a pas d'unité [54].

Les acides gras ont une densité inférieure à celle de l'eau ; nous avons mesuré la densité d'huile avec la relation suivant :

$$d^{20} = d^T + 0.00068 (T - 20)$$

Équation IV.2

IV.4.4. Indice d'acide :

L'indice d'acide d'un corps gras est la quantité de potasse en mg nécessaire pour neutraliser son acide libre, la teneur en acides libres des corps gras augmente avec le temps.

Le principe de l'indice d'acide des huiles revient à neutraliser les acides libres de celles-ci par l'hydroxyde de potassium (KOH).

La figure IV.6 Suivante, indique le matériel nécessaire et le montage pour déterminer l'indice d'acidité :



Figure IV.6 : Matériel de titrage

IV.4.4.1. Mode d'opérateur :

Pesé à l'aide d'une balance 1.3 ml de l'huile dans un erlenmeyer de 250 ml, et noter la masse avec précision, on ajoute 10 ml d'éthanol à l'échantillon (l'huile extraite), et bien mélangé, en plus, on ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine et homogénéise le mélange. Titrer par la solution éthanolique de KOH (0.1M) jusqu'à la coloration rose, une fois la couleur rose apparait, on arrête le titrage



Figure IV.7 : Les étapes de titrage

En fin de titrage lire le volume de KOH consommé.

Pour calculer l'indice d'acide on applique la relation suivant :

$$IA = (M_{KOH} * V_{KOH} * C_{KOH}) / m_{huile}$$

Équation IV.3

M_{KOH} : masse molaire de KOH (56.41 g.mole⁻¹).

V_{KOH} : volume de la solution titré de KOH.

C_{KOH} : concentration exacte de la solution titrée de KOH.

M_{huile} : masse de la prise d'essai (g).

IV.4.5. Rendement d'extraction :

Le rendement de l'huiles est le rapport entre le poids de l'huile extraite et le poids de la prise d'essai, le rendement exprimé en pourcentage.

$$\text{Le rendement} = \frac{\text{Masse d'huile extrait}}{\text{Masse initiale de Quercus}} * 100$$

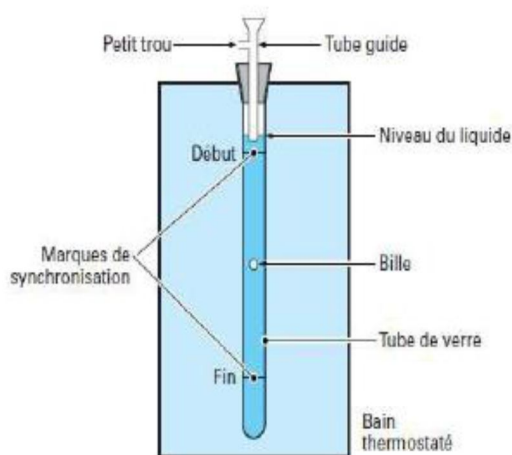
Équation IV

IV.4.6. La viscosité :

La viscosité d'un fluide se définit comme la propriété qui caractérise sa résistance à l'écoulement.

Le viscosimètre à chute de bille (bille de stainless steel) est basé sur le principe de mesure d'Höppler. Une bille sphérique tombe lentement dans un tube verre bien calibré renferment le liquide visqueux (Figure IV.8). La bille atteint rapidement une vitesse limite, ce qui permet de calculer la viscosité du liquide.

On mesure le temps nécessaire à la bille pour parcourir la distance entre deux traits gravés sur le tube en verre.



A



B

Figure IV.8 : Photo (A) dispositif (B) la viscosité

On calcule avec la relation suivant la viscosité dynamique :

$$\mu = 2R^2 (\rho_b - \rho_h) g / 9V$$

Équation IV.5

Avec :

ρ_b : la masse volumique d'huile (kg/m^3).

ρ_h : la masse volumique de la bille (kg/m^3).

V_{LIM} : vitesse de la bille dans l'huile $V=H/t$.

g : la gravité (m/s^2).

IV.5. Résultats obtenus et discussion:

Tableau IV.4 : Récapitulatif des Résultats

Caractéristiques	Huile végétale (Quercus)	Huile minérale
Rendement	18.15	-
Ph	6	5
Densité	0.8308	0.6898
L'indice d'acide	0.4053	0.4788
L'indice de réfraction	1.4247	1.4770
Viscosité	824.49	1310.23

A partir des résultats présentés au tableau ci-dessus, on constate que le rendement d'extraction est acceptable. En ce qui concerne le pH de l'huile végétale la valeur obtenue est 6 donc moins acide que l'huile minérale ; pour la densité de l'huile minérale, on remarque qu'elle est proche à celle de l'huile végétale. Pour l'indice d'acide la valeur enregistrée est de 0.4053, elle est inférieure à 2 donc notre huile est de bonne qualité pour le stockage et pour la viscosité d'huile minérale, d'après les résultats obtenus on remarque est conforme par comparaison avec l'huile minérale, et vu que notre huile est appliquée dans les transformateurs électriques, cette propriété ne présente pas d'obstacle comme le cas des moteurs.

IV.6. Analyses par spectroscopie UV-VIS :

Les spectromètres UV-Visible permettent d'obtenir le spectre des composés examinés sous la forme d'un tracé de la transmittance, ou de l'absorbance, en fonction des longueurs d'onde repérés en abscisses.

Les mesures de spectromètre UV-Visible reposent sur la loi de Beer et Lambert qui relie dans certaines conditions, l'absorption de la lumière à la concentration d'un composé en solution.

$$\text{Abs} = 1/\text{trans} = \text{Log } I_0/I = \epsilon C L$$

Equation IV.6

A désigne l'absorbance, ϵ paramètre optique sans dimension, accessible au moyen du spectrophotomètre, L est l'épaisseur (en cm) de la cuve de quartz, C la concentration molaire et le coefficient d'absorption molaire ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure.

Limites d'application de la loi, elle est vérifiée dans les conditions suivantes :

- La lumière utilisée doit être monochromatique.
- Les concentrations doivent être faibles.
- La solution ne doit être ni fluorescents ni hétérogène.
- Le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.
- Mélange homogène.



Figure. IV.9 : Spectre UV –Visible d'huile de chêne

D 'après le spectre UV on note la présence de bande d'insaturation de type C=C et C=O

IV.7. Caractéristiques par IR :

La spectroscopie IR est une méthode d'analyse qualitative et quantitative permet de caractériser les principales fonctions d'une molécule organique.

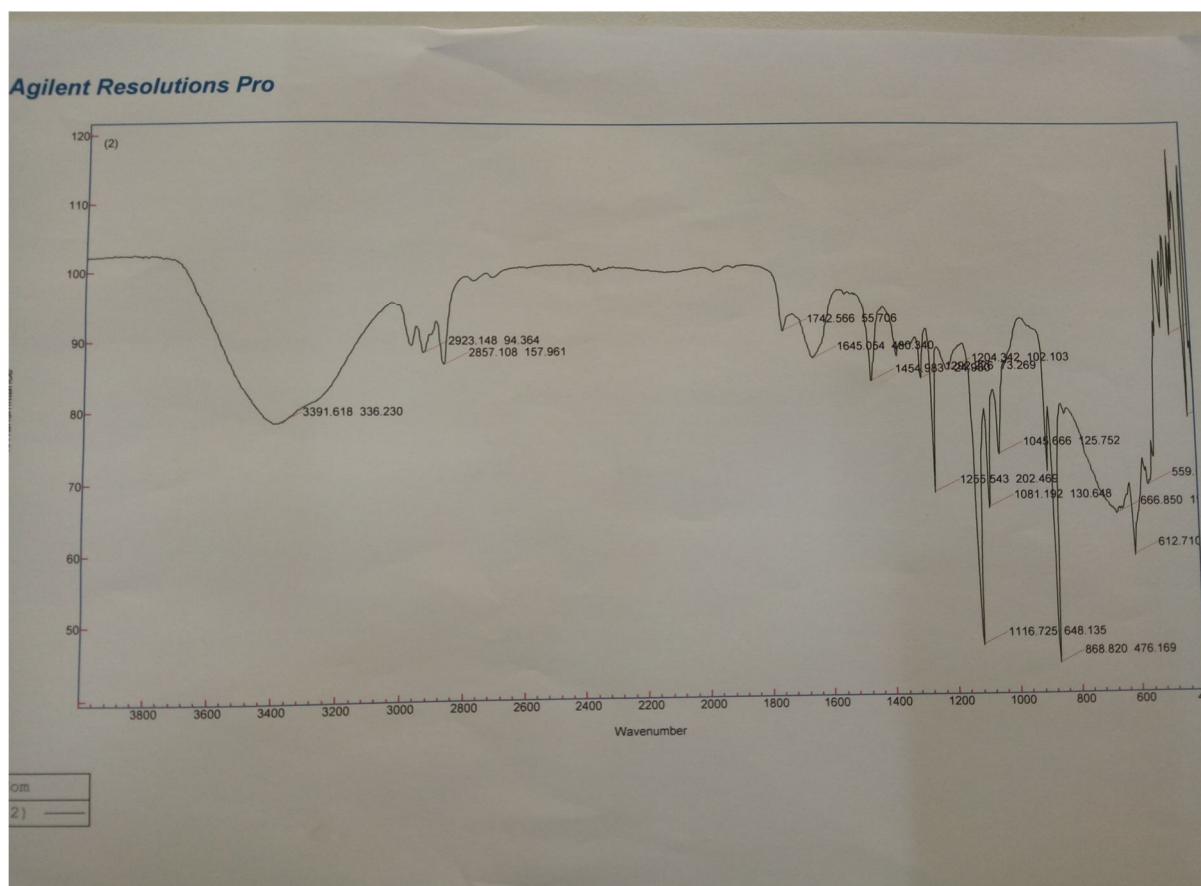
Le rayonnement infrarouge (IR) est un rayonnement électromagnétique d'une longueur d'onde supérieure à celle de la lumière visible mais plus courte que celle de la micro-onde

Le domaine infrarouge se situe entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$, $1.2 * 10^{13}$ à $1.2 * 10^{14}\text{ Hz}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des liaisons.

IV.4.8.1. Mode opératoire

- Mise on marche de l'appareil et l'ordinateur.
- Rincer la cuve (cristal ZnSe).
- Placer l'échantillon dans la cuve.
- Lecture.

On note les vibrations de valence suivantes :



FigureIV.10: Spectre obtenu par IR

Tableau IV.5. : Groupements fonctionnels de l'huile de Quercus spectre IRFT

Fonction	Liaison	Nombre d'onde Cm^{-1}	Type de Vibration	Intensité
Alcool et phénol	O-H	3391.618	élongation	Forte et large
-CH₂-(alcanes)	C-H	2923.14-2857.1	élongation asymétrique	Forte et moyen forte
Carbonyle	C=O	1742.5	élongation	Forte
Alcènes	C=C	1645.05	élongation	Moyen
Aromatique	C-H	1454.98	Déformation	Variables
Ester	C-O	1255.54	élongation	Forte
Ether	C-C	1116.72-1081.1	élongation	Forte

Les informations spectrales obtenues montrent que l'huile végétale est composée d'acides gras.

IV.8. Coté économique :

- Prix d'huile minérale dans le marché : 400 DA/litre.
- Prix d'huile de Quercus = prix de matière première + prix main d'œuvre.
- Matière première 3Kg = 10 DA.
- Prix d'un litre d'huile de Quercus = 10.00 DA /Litre.

Conclusion générale

Conclusion :

Le développement des huiles isolantes de type ester offre une alternative à l'emploi des huiles minérales, cette étude vise à remplacer les huiles minérales par une huile végétale qui joue le rôle d'isolant dans les transformateurs électriques, les résultats trouvés montrent que ce produit a de bonnes propriétés physico-chimiques et répond aux normes et critères nécessaires recommandés par les standards internationaux.

Le but de remplacer les huiles minérales par des dérivés d'huile végétale présente des avantages suivants :

- réduire les prélèvements dans les ressources fossiles en utilisant une matière première renouvelable,
- contribuer à réduire les émissions de gaz carboniques dans l'atmosphère,
- réduire les risques de pollution de l'environnement et sur la santé des utilisateurs, en particulier dans les zones dites sensibles ou en cas d'utilisation de lubrifiants « totalement perdus » (graisses, huiles de Quercus, agent de décoffrage).
- exploiter les propriétés particulièrement lubrifiantes des huiles végétales.

Notre étude permet de conclure que notre huile extraite des Quercus présente des propriétés physico-chimiques très intéressantes qui lui permettent d'être utilisée dans les transformateurs électriques à la place de l'huile d'Askarel.

Références

- [01] HAICHOOR Raima.2009. Stress thermique et limite écologique du *Chêne vert* en Algérie. Biologie et Ecologie –Biologie végétale-MAGISTER
- [02] Mohamed BERRICHI.2010/2011. Détermination des aptitudes technologiques du bois de *Quercus rotundifolia* Lamk et possibilités de valorisation. Thèse de doctorat en foresterie. Université Abou bakr BELKAID Tlemcen.
- [03] Meunier P. Rapport d'information sur le Rhône et les PCB : une pollution au long cours. Assemblées nationale, 25 juin 2008, n°998, 135p.
- [04] Gladen BC, rogan WJ, HardyP, Thullen J, Tingelstad J, Tully M, Development after exposure to polychlorinated biphenyls and dichlorodiphenyl dichloroethene transplacentally and through human milk. J. Pediatr 1988; 113:991-995.
- [05] Dossier PCB. Consulté sur le site de l'AFSSA. Disponible sous <http://www.afssa.fr/> (consulté en 14/04/ 2017).
- [06] I N E R I S - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques (A. PICHARD) annick.pichard@ineris.fr consulter le 8/04/2017, p6.
- [07] DANIEL St-jacques ; Guide de caractérisation des échantillons contaminés par des biphényles polychlorés ; Direction des laboratoires Ministère de l'environnement et de la Faune du Québec ;1995, p3.
- [08] M. D. Erkickson, "Analytical chemistry of PCBs", Lewis Publishers, USA, 1992.
- [09] O. Hutzinger, S. Safe, V. Zitko "The Chemistry of PCB's", Robert E. Krieger Publishing Company, USA , 1983.
- [10] WHO, "Polychlorinated Biphenyls and Terphenyls", edition, International Program on Chemical Safety, World Health Organization, 1993.
- [11] Alhamed Y.A, Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates' stones. J. Hazard. Mater. doi:2009.10.1016/j.j.05.002.
- [12] Consensus Scientifique sur les PCB (GEENFACTS) <http://www.greenfacts.org/> consulté (2017), p2.
- [13] Lettre ADEME, La recherche dope les bioproduits et les bioénergies, n°112, 2006.
- [14] SWERN ,D.(1979).Bailey's industrial oil and fat products, Juhn Wiley and Sons, vol. 1,4th Ed.
- [15] ZOVI Ornella; Fonctionnalisation et photopolymérisation de l'huile de lin en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux sans émission de composés organique volatils (COV), thèse Doctorat Chimie macromoléculaire, institut national des sciences appliquées de ROUEN ; 2009, p4.
- [16] L. J. Bercovitz, R. W. Griffin, F. McKelvey, US Patent n°3.253.938 (1966).
- [17] C.W. Fountain, J. Jennings, C.K. McKie, P. Oakman, M.L. Fetterolf, *Ibid.*, 74, 224-227 (1997).
- [18] L.A. O'Neill, S.M. Rybicka, *Chem. And Ind.*, 390-392 (1963).
- [19] R.Y.Y. Chiou, 43, 676-679 (1995).

- [20] I. Kuselman, Ya. I. Tur'yan, T. Burenko, I. Goldfelt, B. Anisimov, *Talanta*, 49, 629-637 (1999).
- [21] M.F. Abdel-Wahab, S.A. El-Kinawi, *Radioisotope centre*, A.E.E., Dokki, Caire (1961).
- [22] C.R. Wold, M.D. Soucek, *J. Coat. Technol.*, 70, 43-51 (1998).
- [23] A.BONDEAU, « Contribution à l'étude de la viscosité des milieux denses désordonnés dans la zone de transition vitreuse. Critique de la relation de Vogel-Fulcher » Thèse de doctorat, Université des Sciences de Lyon I, 1985.
- [24] Riegel E.R., Kent J.A., *Riegel's Handbook of Industrial Chemistry*, 10th Edition Springer, 2003.
- [25] Farida BENIA. 2010. Étude de la faune entomologique associée au chêne vert (*Quercus ilex* L.) dans la forêt de Tafat (Sétif, Nord-est d'Algérie) et bio-écologie des espèces les plus représentatives. P49
- [26] Michel Caron.13/03/2012.m.futura-sciences.com/magazine.
- [27] HAICHOOR Raima.2009. Stress thermique et limite écologique du *Chêne vert* en Algérie. Biology et Ecology –Biology vegetal-MAGISTER.
- [28] Mafart, P. and E. Béliard. (1993). Génie Industriel Alimentaire techniques épuratives. Paris, Techniques et Documentation-Lavoisier.
- [29] Dibert K. (1989). Contribution à l'étude de l'extraction solide-liquide de l'huile et de l'acide chlorogénique du café vert. LYON, Claude Bernard LYON I.
- [30] Binbenet, J. J., A. Duquenoy, et al. (1993). Génie des procédés alimentaires des bases aux applications. Paris.
- [31] Leybros, J. and P. Frémeaux (1990). "Extraction solide-liquide aspects théoriques." Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés J1 077 06.
- [32] Groubert, A. (1984). Techniques d'extraction végétale. Montpellier, pharmacies.
- [33] Gao, L. and G. Mazza. (1996). "Extraction of anthocyanin pigments from purple sunflowerhulls." *J. Food sci.* 61: 600-603.
- [34] Landbo, A.-K. R. and A. B. S. Meyer (2001). Enzymatic enhancement and oxidant activities of anthocyanins and other phenolic compounds in black currant juice. Biologically-active phytochemicals in food. Cambridge UK, Royal Society of Chemistry:354-356.
- [35] Vigneron, M. (1954). Fractionnements par solvants. Paris, VIGOT Frères.
- [36] Kaufmann, B., P. Christen, (2001). "Parameters affecting microwave-assisted extraction of withanolides." *Phytochemical Analysis* 12: 327-331.
- [37] Luque-Garcia, J. L. and M. D. Luque de Castro (2003). "Ultrasound: A powerful tool for leaching." *Trends in Analytical Chemistry* 22: 41-47.

- [38] Mason, T. J., L. Paniwnyk, et al. (1996). "The uses of ultrasound in food technology." *Ultrasonics Sonochemistry* 3: 253-260.
- [39] Luque de Castro, M. D. and L. E. Garcia-Ayuso (1998). "Soxhlet extraction of solid.
- [40] Luque-Garcia, J. L. and M. D. Luque de Castro (2004). "Ultrasound-assisted Soxhlet. Extraction: An expeditive approach for solid sample treatment-Application to the extraction of total fat from oleaginous seeds." *Journal of Chromatography A* 1034: 237-242.
- [41] William B. Jensen (2009). The Origin of the Soxhlet Extractor *J. Chem. Educ.*
- [42] T. O. Rouse, "Mineral Insulating Oil in Transformers". *IEEE Electrical Insulation Magazine*; Volume 14, N°3, pp 6-16, 1998.
- [43] J. Sabau, "Determination of Solid Suspensions in Electrical Insulating Oils by Turbidimetry", SAIT/CEA Technology Symposium Calgary (Alberta), 11-12 June 1998.
- [44] I. Fofana and J. Sabau, "Application of Petroleum-based oil in Power Transformer", 23 pages, *In Natural Gas Research Progress*, Editors: Nathan David and Theo Michel, © 2008 Nova Science Publishers, Inc., ISBN: 978-1-60456-700-7.
- [45] 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.
- [46] A. Darwin, C. Perrier and P. Foliot, "The use of natural ester fluids in transformer", *Proceedings of MATPOST conference*, Lyon (France), Paper 0036, November 15-16, 2007.
- [47] Working Group A2.35 of CIGRE Study Committee TB 436- Experiences in Service with New Insulating Liquids, October 2010.
- [48] R. Fournié, "Les isolants en électrotechnique : Essais, Mécanismes de dégradation, Applications Industrielles", *Collection de la Direction des Études et Recherches d'Électricité de France*, Eyrolles, Paris, 1990.
- [49] J. Vergne, "Étude du vieillissement physico-chimique du complexe papier-huile dans les transformateurs électriques" Thèse INPT, 1992.
- [50] N. BERGER, M. RANDOUX, G. OTTMANN et P. VUARCHEX, «Revue des isolants liquides », *Electra* (F), n° 171, Avril 1997, pp.32-57.
- [51] PERRIER Christophe, *Etude des huiles et des mélanges à base d'huile minérale pour transformateurs de puissance-recherche d'un mélange optimal*, Thèse Doctorat Génie électrique, 2005, p 11.
- [52] Heptane technique et Heptane B. *Fiches de données de sécurité*. Paris, Shell Chimie, 1987.
- [53] Exxsol Heptane. *Fiche d'information*. Paris, Sté française Exxon Chemical, 1987.
- [54] Densité des liquides, des solides et des gaz www.lachimie.fr/définition/densité.php consulter le 23/04/2017.

Annexes

Tableau 1 : Énumération des 209 molécules possibles de PCB

No.	STRUCTURE	No.	STRUCTURE	No.	STRUCTURE	No.	STRUCTURE	No.	STRUCTURE	No.	STRUCTURE
Monochlorobiphényles											
		35	3,3',4	71	2,3',4',6	107	2,3,3',4',5	143	2,2',3,4,5,6'	179	2,2',3,3',5,6,6'
1	2	36	3,3',5	72	2,3',5,5'	108	2,3,3',4,5'	144	2,2',3,4,5',6	180	2,2',3,4,4',5,5'
2	3	37	3,4,4'	73	2,3',5',6	109	2,3,3',4,6	145	2,2',3,4,6,6'	181	2,2',3,4,4',5,6
3	4	38	3,4,5	74	2,4,4',5	110	2,3,3',4',6	146	2,2',3,4',5,5'	182	2,2',3,4,4',5,6'
Dichloro-		39	3,4',5	75	2,4,4',6	111	2,3,3',5,5'	147	2,2',3,4',5,6	183	2,2',3,4,4',5',6
4	2,2'	Tétrachloro-		76	2',3,4,5	112	2,3,3',5,6	148	2,2',3,4',5,6'	184	2,2',3,4,4',6,6'
5	2,3	40	2,2',3,3'	77	3,3',4,4'	113	2,3,3',5',6	149	2,2',3,4',5',6	185	2,2',3,4,5,5',6
6	2,3'	41	2,2',3,4	78	3,3',4,5	114	2,3,4,4',5	150	2,2',3,4',6,6'	186	2,2',3,4,5,6,6'
7	2,4	42	2,2',3,4'	79	3,3',4,5'	115	2,3,4,4',6	151	2,2',3,5,5',6	187	2,2',3,4',5,5',6
8	2,4'	43	2,2',3,5	80	3,3',5,5'	116	2,3,4,5,6	152	2,2',3,5,6,6'	188	2,2',3,4',5,6,6'
9	2,5	44	2,2',3,5'	81	3,4,4',5	117	2,3,4',5,6	153	2,2',4,4',5,5'	189	2,3,3',4,4',5,5'
10	2,6	45	2,2',3,6	Pentachloro-		118	2,3',4,4',5	154	2,2',4,4',5,6'	190	2,3,3',4,4',5,6
11	3,3'	46	2,2',3,6'	82	2,2',3,3',4	119	2,3',4,4',6	155	2,2',4,4',6,6'	191	2,3,3',4,4',5',6
12	3,4	47	2,2',4,4'	83	2,2',3,3',5	120	2,3',4,5,5'	156	2,3,3',4,4',5	192	2,3,3',4,5,5',6
13	3,4'	48	2,2',4,5	84	2,2',3,3',6	121	2,3',4,5',6	157	2,3,3',4,4',5'	193	2,3,3',4',5,5',6
14	3,5	49	2,2',4,5'	85	2,2',3,4,4'	122	2',3,3',4,5	158	2,3,3',4,4',6	Octachloro-	
15	4,4'	50	2,2',4,6	86	2,2',3,4,5	123	2',3,4,4',5	159	2,3,3',4,5,5'	194	2,2',3,3',4,4',5,5'
Trichloro-		51	2,2',4,6'	87	2,2',3,4,5'	124	2',3,4,5,5'	160	2,3,3',4,5,6	195	2,2',3,3',4,4',5,6
16	2,2',3	52	2,2',5,5'	88	2,2',3,4,6	125	2',3,4,5,6'	161	2,3,3',4,5',6	196	2,2',3,3',4,4',5',6'
17	2,2',4	53	2,2',5,6'	89	2,2',3,4,6'	126	3,3',4,4',5	162	2,3,3',4',5,5'	197	2,2',3,3',4,4',6,6'
18	2,2',5	54	2,2',6,6'	90	2,2',3,4',5	127	3,3',4,5,5'	163	2,3,3',4',5,6	198	2,2',3,3',4,5,5',6
19	2,2',6	55	2,3,3',4	91	2,2',3,4',6	Hexachloro-		164	2,3,3',4',5',6	199	2,2',3,3',4,5,5',6'
20	2,3,3'	56	2,3,3',4'	92	2,2',3,5,5'	128	2,2',3,3',4,4'	165	2,3,3',5,5',6	200	2,2',3,3',4,5,6,6'
21	2,3,4	57	2,3,3',5	93	2,2',3,5,6	129	2,2',3,3',4,5	166	2,3,4,4',5,6	201	2,2',3,3',4,5',6,6'
22	2,3,4'	58	2,3,3',5'	94	2,2',3,5,6'	130	2,2',3,3',4,5'	167	2,3',4,4',5,5'	202	2,2',3,3',5,5',6,6'
23	2,3,5	59	2,3,3',6	95	2,2',3,5',6	131	2,2',3,3',4,6	168	2,3',4,4',5',6	203	2,2',3,4,4',5,5',6
24	2,3,6	60	2,3,4,4'	96	2,2',3,6,6'	132	2,2',3,3',4,6'	169	3,3',4,4',5,5'	204	2,2',3,4,4',5,6,6'
25	2,3',4	61	2,3,4,5	97	2,2',3',4,5	133	2,2',3,3',5,5'	Heptachloro-		205	2,3,3',4,4',5,5',6
26	2,3',5	62	2,3,4,6	98	2,2',3',4,6	134	2,2',3,3',5,6	170	2,2',3,3',4,4',5	Nonachloro-	
27	2,3',6	63	2,3,4',5	99	2,2',4,4',5	135	2,2',3,3',5,6'	171	2,2',3,3',4,4',6	206	2,2',3,3',4,4',5,5',6
28	2,4,4'	64	2,3,4',6	100	2,2',4,4',6	136	2,2',3,3',6,6'	172	2,2',3,3',4,5,5'	207	2,2',3,3',4,4',5,6,6'
29	2,4,5	65	2,3,5,6	101	2,2',4,5,5'	137	2,2',3,4,4',5	173	2,2',3,3',4,5,6	208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'
30	2,4,6	66	2,3',4,4'	102	2,2',4,5,6'	138	2,2',3,4,4',5'	174	2,2',3,3',4,5,6'	Décachloro-	
31	2,4',5	67	2,3',4,5	103	2,2',4,5',6	139	2,2',3,4,4',6	175	2,2',3,3',4,5',6	209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'
32	2,4',6	68	2,3',4,5'	104	2,2',4,6,6'	140	2,2',3,4,4',6'	176	2,2',3,3',4,6,6'		
33	2',3,4	69	2,3',4,6	105	2,3,3',4,4'	141	2,2',3,4,5,5'	177	2,2',3,3',4',5,6		
34	2',3,5	70	2,3',4',5	106	2,3,3',4,5	142	2,2',3,4,5,6	178	2,2',3,3',5,5',6		

Tableau 2 : Propriétés physiques générales des congénères de PCB

GRUPE HOMOLOGUE (NOMBRE DE CHLORE)	LOG/K _{ow} *	TENSION DE VAPEUR À 25°C (mmHg)	TENSION DE VAPEUR RELATIF AU 1 ^{er} GROUPE HOMOLOGUE	SOLABILITÉ DANS L'EAU (mg/L)
1	4.7	1.5 X 10 ²	1.00	3.5
2	5.2	1.0 X 10 ³	0.067	1.2
3	5.8	3.4 X 10 ⁴	0.023	0.08
4	6.5	2.0 X 10 ⁴	0.013	0.08
5	6.9	5.0 X 10 ⁵	0.0033	0.03
6	7.7	1.0 X 10 ⁵	0.00067	0.009
7	7.9	3.5 X 10 ⁶	0.00023	
8	8.6	1.0 X 10 ⁶	0.000067	0.007
9	9.1	5.9 X 10 ⁷	0.000039	
10	9.6			0.015

Tableau 3 : Composition des mélanges commerciaux d'Aroclor (% en poids)

GRUPE HOMOLOGUE (NOMBRE D'ATOMES DE CHLORE)	Aroclor					
	1221	1016	1242	1248	1254	1260
0	10					
1	50	2	1			
2	35	19	13	1		
3	4	57	45	21	1	
4	1	22	31	49	15	
5			10	27	53	12
6				2	26	42
7					4	38
8						7
9						1

Tableau 4: Composition moyennes en acides gras de certaines huiles végétales

Huiles	C _{18:3} (%)	C _{18:2} (%)	C _{18:1} (%)	C _{18:0} (%)	C _{16:0} (%)
huile de lin	48-58	13-18	17-22	4-7	5-7
huile de soja	6-12	46-56	20-30	2-7	7-10
huile de carthame	1	62-80	10-20	2-7	6-8
huile d'œillette	0	65-80	20-25	2-5	4-8

Fiche de sécurité d'heptane :



HEPTANE

Danger

- H225-Liquide et vapeurs très inflammables
- H304-Peut être mortel en cas d'ingestion et pénétration dans les voies respiratoires
- H315-Provoque une irritation cutanée
- H336-Peut provoquer somnolence ou vertiges
- H410-Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.