



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE  
ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES

Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie

Département de génie des procédés chimiques et pharmaceutiques

MEMOIRE

Présenté par

Mlle LAIB Lamia

En vue de l'obtention du diplôme de

MAGISTER en GENIE DES PROCEDES

OPTION : PETROCHIMIE

Thème

***Etude de la stabilité à l'oxydation  
des huiles lubrifiantes algériennes  
(pour moteurs à essence)***

Soutenue publiquement le 14/12/2010 devant le jury composé de :

Mr. HAMADA Boudjema	Professeur	UMBB	Président
Mr. HAMMOUDI Khaled	Professeur	UMBB	Examineur
Mr. LAMOURI Saad	Professeur	EMP	Examineur
Mr. MIMOUN Hadj	M.C/A	UMBB	Examineur
Mr. KADDOUR Omar	Professeur	UMBB	Rapporteur

Année universitaire 2010/2011



# Remerciements

*Je tiens à remercier en premier lieu notre DIEU, qui m'a donné la force pour accomplir ce modeste travail.*

*Je tiens beaucoup à remercier monsieur le Professeur Omar KADDOUR, mon directeur de mémoire, pour son aide précieuse, pour ses remarques pertinentes et surtout pour le temps qu'il m'a accordé et ceci malgré ses nombreuses charges.*

*Mes vifs remerciements vont à monsieur le Professeur Boudjema HAMADA pour avoir accepté de présider ce jury.*

*Ma profonde gratitude va à monsieur le Professeur Khaled HAMMOUDI, pour ses conseils précieux et sa grande générosité en sacrifiant un peu de son temps pour corriger ce mémoire.*

*Je tiens beaucoup à remercier monsieur le Docteur Hadj MIMOUN qui n'a ménagé aucun effort pour m'aider à réaliser ce travail.*

*Je présente mes chaleureux remerciements à tous les enseignants et les agents des laboratoires du département Génie des Procédés de la FHC, pour leurs aides et orientations durant mes études.*

*Je remercie également toutes les personnes de l'Ecole Militaire Polytechnique pour leur contribution à ce travail, et en particulier monsieur le Professeur Saad LAMOURI qui en plus de son aide à l'EMP a accepté d'être membre de ce jury.*

*Je remercie aussi monsieur LAMARI de l'Ecole Militaire Polytechnique.*

*Mes derniers remerciements et ce ne sont pas les moindres, vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.*

*Lamia*

# *Dédicaces*

*A ma très chère mère « Ghalia » et mon très cher père « Messaoud ».*

*A mes très chères frères et sœurs « Hiba, Hajer, Adel et Azzedine ».*

*A mon mari Nader*

*A mon unique oncle « Salem » et sa famille.*

*A mes adorables neveux « Ziad et Diala ».*

*A ma meilleure amie « Nihad », et à tous mes amis.*

*Je dédie ce mémoire.*

## ملخص

إن تزييت محركات السيارات «محركات البنزين و محركات الديزل» ضروري جدا للحفاظ على عملها السليم. إن تدهور زيوت التشحيم الناتج عن ظاهرة التأكسد، يمكن أن يسبب ضررا خطيرا للمحرك.

هذا العمل يهدف إلى دراسة سلوك الزيوت الأساسية و زيوت التشحيم الجزائرية، المستعملة لتشحيم محركات البنزين، فيما يتعلق بالأكسدة، وتأثيرها على استقرارها الحراري.

أجريت هذه الدراسة في المخبر باستخدام أسلوب ضخ الهواء، حيث يخترق هذا الأخير الزيت تحت درجة حرارة 250 درجة مئوية لفترة أربعون ساعة في حضور صفيحة من النحاس كمحفز.

لقد اجري تقويم البعض من خصائص الزيوت. إن الزيادة في حموضة ولزوجة الزيت الأساسية، ناتجة عن ظاهرة الأكسدة، في حين زيادة لزوجة وخسارة كتلة زيت التشحيم، ناتجتين عن ظاهرتي التصدع والتكثيف. إن فقدان كتلة صفيحة النحاس المدرجة في الزيت الأساسية، هي نتيجة لظاهرة التآكل المحفزة نظرا لحموضة الوسط.

تبين أن الزيوت الأساسية الجزائرية تتكون من خليط من المواد الهيدروكربونية الالكانية، ذات الوزن الجزيئي المنخفض نسبيا، والاستقرار الحراري العالي، كما أنها تتكون من كمية مثالية من الجزيئات العطرية. فيما يتعلق بزيت التشحيم، فانه من الحكمة أن تحدد كمية مثالية من مضادات الأكسدة، والمواد المضافة لتحسين مؤشر اللزوجة ، للتوصل إلى صيغة أكثر فعالية.

**كلمات البحث:** مواد التشحيم، الزيوت الأساسية، زيوت التشحيم، الأكسدة في الوسط السائل، مضادات الأكسدة.

## RESUME

La lubrification des moteurs d'automobiles « essence et diesel » est très indispensable pour maintenir le bon fonctionnement de ces derniers. La dégradation oxydative des huiles lubrifiantes peut provoquer des dégâts importants au niveau du moteur.

Le présent travail a pour but l'étude du comportement à l'oxydation d'une huile de base et d'une huile formulée algériennes, utilisées dans la lubrification des moteurs à essence, et son influence sur leur stabilité thermique.

Cette étude a été réalisée au laboratoire en se basant sur la méthode de soufflage, consistant en un contact de l'air avec de l'huile, portée à 250°C, pendant 40h, et en présence d'une plaque en cuivre comme catalyseur.

Une évaluation de certaines caractéristiques des huiles a été réalisée. L'augmentation de l'acidité et de la viscosité de l'huile de base est due à l'oxydation, celle de la viscosité et des pertes en masse de l'huile formulée est due au craquage et à la condensation. Les pertes en masse de la plaque de cuivre, introduite dans l'huile de base, sont dues au phénomène de corrosion provoquée par l'acidité du milieu.

On constate que l'huile de base algérienne est constituée d'un mélange d'hydrocarbures paraffiniques, d'un poids moléculaire relativement faible, possédant une haute stabilité thermique et une composition optimale d'aromatiques. Il est judicieux d'optimiser la quantité d'additifs antioxydants et améliorant l'indice de viscosité de l'huile formulée, afin d'atteindre des performances meilleures.

**Mots clé :** lubrifiants, huile de base, huile lubrifiantes, oxydation en phase liquide, antioxydants.

## ABSTRACT

The lubrication of automotive engines « gasoline and diesel » is very essential to maintain the proper working of them. The oxidative degradation of lubricating oils can cause serious damage to the engine.

This work aims to study the oxidation behavior of Algerian base oils and Algerian formulated oils, using in the lubrication of gasoline engines, and its influence on their thermal stability.

This study was realized in the laboratory, based on the method of blowing, consisting for contact of air with oil, increased to 250 ° C during 40h, and in the presence of a copper plate as a catalyst.

An evaluation of certain characteristics of the oils was realized. The increase in acidity and viscosity of the base oil is due to the oxidation. Moreover, the increase of viscosity and the loss in mass of formulated oil is due to cracking and condensation. The mass loss of the copper plate inserted into the base oil, is due to the corrosion phenomenon caused by the acidity of the medium.

It can be seen that the Algerian base oil consists of a mixture of paraffinic hydrocarbons, at relatively low molecular weight, possessing high thermal stability and optimal composition of aromatics. It is judicious to optimize the amount of antioxidant additives and viscosity index improver of formulated oil, to achieve better performance.

**Key words:** lubricants, base oil, lubricating oil, liquid phase oxidation, antioxidants.

## **Abréviations**

API:	American Petroleum Institute.
ACEA:	Association des Constructeurs Européens d'Automobiles.
S.A.E:	Society of Automotive Engineers.
ASTM:	American Society for Testing and Materials.
CCMC :	Comité des Constructeurs d'automobiles du Marché Commun.
NATO:	North Atlantic Treaty Organization.
PAO :	Poly- $\alpha$ -Oléfines.
N.P.A :	National Petroleum Association.
IV :	Indice de Viscosité.
DDPZn :	Dialkyldithiophosphate de zinc.
BN :	Base Number.
PIB :	Polyisobutylène.
CEP :	Copolymères d'éthylène et de propylène.
OCP :	Olefine copolymer (copolymères d'oléfine).
PMA :	Poly méta-acrylate.
HLB :	Balance lipophile/hydrophile.
DTPM :	Dithiophosphates métalliques.
DTCM :	Dithiocarbamates métalliques.
NF :	Norme Française.
DIN :	Deutsches Institut for Normalisation.

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Classification des huiles pour moteurs (S.A.E. J 300, Déc.95).....	6
Tableau 2 : Classification des huiles de transmission selon la viscosité.....	7
Tableau 3 : Classification des huiles de transmission selon le domaine d'utilisation.....	7
Tableau 4 : Classification des huiles.....	8
Tableau 5 : Groupes des huiles de base selon la classification API.....	9
Tableau 6 : Etude des dialkyldithiophosphate de zinc (DDPZn).....	22
Tableau 7 : Types des additives améliorants l'indice de viscosité.....	26
Tableau 8 : Corps libérateurs de formol.....	37
Tableau 9 : Indices d'acide des prélèvements.....	69
Tableau 10 : Indices d'ester des prélèvements.....	71
Tableau 11 : Viscosité cinématique (cSt) des échantillons avant oxydation.....	74
Tableau 12 : Indice de viscosité des échantillons avant oxydation.....	74
Tableau 13 : Viscosité (cSt) et indices de viscosité des échantillons après oxydation.....	76
Tableau 14 : Densités et masses volumiques des huiles.....	78
Tableau 15 : Couleur des huiles avant et après oxydation.....	79
Tableau 16 : Résidu Conradson des échantillons.....	81
Tableau 17 : Pertes de masse de l'huile.....	82
Tableau 18 : Pertes de masse de la plaque de cuivre.....	82

## Liste des figures

Figure 1 : Schéma de fabrication des huiles de base conventionnelles.....	11
Figure 2 : Schéma de fabrication des huiles de base non conventionnelles.....	12
Figure 3 : Fonction des inhibiteurs de rouille.....	23
Figure 4 : Mode d'action des additifs améliorant l'indice de viscosité.....	27
Figure 5 : Variation de la viscosité cinématique en fonction de la température.....	27
Figure 6 : Représentation graphique de la molécule du dispersant.....	29
Figure 7 : Mécanisme d'action des additifs dispersants.....	31
Figure 8 : Influence de la structure des DDPZn sur l'usure.....	33
Figure 9 : La relation entre l'accumulation des hydroperoxydes et la consommation d'oxygène..	43
Figure 10 : Modèle de la dégradation du lubrifiant sous haute température.....	46
Figure 11 : Variation des propriétés avec la structure chimique des DDPZn.....	52
Figure 12 : Montage du test de l'oxydation des huiles.....	67
Figure 13 : Photo de l'huile après oxydation .....	68
Figure 14 : Variation de l'indice d'acide des échantillons .....	70
Figure 15 : Variation de l'indice d'ester des échantillons.....	72
Figure 16 : Viscosimètre Engler.....	75
Figure 17 : Couleur des huiles avant et après oxydation.....	79
Figure 18 : Les plaques de cuivre avant et après oxydation.....	83

# Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Partie I : Etude bibliographique</b>	
<b>Chapitre I : Généralités sur les huiles lubrifiantes</b>	
I.1. Introduction.....	4
I.2. Les huiles lubrifiantes.....	5
I.3. Classification des huiles lubrifiantes.....	5
I.3.1. Les huiles moteurs.....	5
I.3.2. Les huiles de transmission.....	7
I.3.3. Les huiles marines.....	7
I.4. les huiles de base.....	9
I.4.1. Les huiles de base minérales.....	10
I.4.2. Les bases synthétiques.....	13
I.5. Propriétés des huiles lubrifiantes.....	15
I.6. Facteurs importants des huiles lubrifiantes.....	18
<b>Chapitre II : Les additifs pour les huiles lubrifiantes</b>	
II.1. Introduction.....	20
II.2. Rôle des additifs.....	20
II.3. Classification des additifs.....	20
II.3.1. Les dialkyldithiophosphate de zinc DDPZn.....	22
II.3.2. Additifs antiacides.....	22
II.3.3. Additifs anticorrosion et antirouille.....	23
II.3.4. Additifs modificateurs de viscosité ou améliorants l'indice de viscosité.....	24
II.3.5. Additifs détergents.....	27
II.3.6. Additifs dispersants.....	29
II.3.7. Additifs abaisseurs de point d'écoulement (anticongelants).....	31
II.3.8. Additifs antiusure.....	32
II.3.9. Additifs extrême-pression (EP).....	33
II.3.10. Additifs d'onctuosité.....	34
II.3.11. Additifs épaississants.....	34
II.3.12. Additifs réducteurs de frottement.....	34
II.3.13. Emulsionnants.....	35
II.3.14. Désémulsionnants.....	35
II.3.15. Additifs antimousse.....	35
II.3.16. Les nanoparticules.....	36
II.3.17. Les colorants.....	36
II.3.18. Les biocides comme additifs pour lubrifiants.....	36
<b>Chapitre III : Oxydation des huiles lubrifiantes</b>	
III.1. Introduction.....	39
III.2. Mécanisme d'oxydation.....	39
III. 2.1. Oxydation des hydrocarbures à basse température 30°C-120°C.....	39
III.2.2. Oxydation des hydrocarbures à haute température >120°C.....	44

III.3. Réaction catalysée par les métaux.....	46
<b>Chapitre IV : Les antioxydants pour les huiles lubrifiantes</b>	
IV.1. Introduction.....	49
IV.2. Additifs antioxydants.....	49
IV.2.1. Les dérivés des phénols.....	50
IV.2.2. Les amines aromatiques.....	50
IV.2.3. Les composés organosoufrés.....	51
IV.2.4. Les composés organophosphorés.....	51
IV.2.5. Les composés du soufre et du phosphore.....	52
IV.2.6. Les composés organocuivrés.....	53
IV.2.7. Les dithiocarbamates métalliques.....	54
IV.2.8. Les composés thioazotés.....	54
IV.3. Mécanisme d'action des antioxydants.....	54
IV.3.1. Inhibiteurs radicalaires.....	54
IV.2.2. Destructeurs d'hydroperoxydes.....	55
IV.2.3. Désactivateurs et passivateurs de métaux.....	56
IV. 4. Synergie entre les antioxydants.....	58
<b>Chapitre V : Stabilité des huiles lubrifiantes</b>	
V.1. Stabilité à l'oxydation des huiles lubrifiantes.....	60
V.2. Stabilité thermique des huiles lubrifiantes.....	61
<b>Partie II : Etude expérimentale</b>	
<b>Chapitre VI : Tests et argumentations</b>	
VI.1. But et objectifs.....	65
VI.1.1. Test d'oxydation réalisé au laboratoire.....	66
VI.2. Détermination de certaines caractéristiques des huiles.....	69
VI.2.1. Détermination de l'indice d'acidité.....	69
VI.2.2. Détermination de l'indice d'ester.....	71
VI.2.3. Mesure de la viscosité absolue cinématique avant oxydation.....	73
VI.2.4. Détermination de la viscosité absolue cinématique après oxydation.....	75
VI.2.5. Détermination de la densité des huiles via la masse volumique.....	77
VI.2.6. Détermination de la couleur des produits pétroliers.....	79
VI.2.7. Détermination de l'indice de CONRADSON.....	80
VI.2.8. Pertes en masse.....	82
VI.3. Analyse spectrale des échantillons.....	84
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>91</b>
Références bibliographiques.....	92
ANNEXES	

# *Introduction générale*

# Introduction générale

La lubrification des pièces mécaniques des moteurs d'automobiles est fondamentale. Sans lubrification, les pièces qui se frottent entre elles s'échauffent, entraînant des températures si importantes, risquant de provoquer le grippage des surfaces en contact, ce qui conduirait directement à leur destruction.

Les huiles lubrifiantes sont indispensables pour assurer le bon fonctionnement du moteur. Elles sont composées des huiles de base d'origines pétrolières ou synthétiques et d'additifs. Ces derniers confèrent aux huiles lubrifiantes de bonnes propriétés.

Les huiles lubrifiantes doivent assurer plusieurs fonctions telles que « minimiser l'usure, refroidir et maintenir le système propre en évacuant la chaleur et les impuretés et garder son étanchéité, etc. », comme elles doivent posséder une grande stabilité que ce soit thermique ou à l'oxydation.

Le but du présent travail consiste en une étude de la stabilité à l'oxydation des huiles lubrifiantes algériennes. Le choix s'est porté sur une huile formulée et une huile de base pour moteur à essence.

Le contenu du présent mémoire est composé:

– **D'une étude bibliographique partagée en cinq chapitres:**

- a) Le premier chapitre présente un rappel sur les lubrifiants, en particulier les lubrifiants liquides (classifications, origines, fabrications, propriétés, etc.).
- b) Le deuxième chapitre donne un aperçu sur les additifs pour les huiles lubrifiantes (rôle, classification et mécanismes d'action).
- c) Le troisième chapitre traite l'oxydation des hydrocarbures en phase liquide et les produits issus de cette dernière.
- d) Le quatrième chapitre est consacré aux additifs antioxydants (phénols, amines aromatiques, etc.), et leurs mécanismes d'action.
- e) Le cinquième chapitre présente une étude de la résistance des huiles à l'oxydation et leur stabilité thermique.

– **D'une étude expérimentale composée d'un chapitre :**

Ce chapitre est consacré aux tests et argumentations, il est divisé en trois parties :

1. La première partie concerne un test d'oxydation des huiles, réalisé au laboratoire.
2. La deuxième partie consiste à évaluer quelques caractéristiques de l'huile telles que : l'évolution de l'acidité, le changement de la viscosité cinématique, le changement de la couleur, la densité, la tendance de l'huile à former le coke « résidu Conradson », les pertes en masse de l'huile ainsi du catalyseur, avant et après le phénomène d'oxydation.
3. La troisième et dernière partie est une analyse spectrale par infra rouge des produits formés durant l'oxydation.

– **Et d'une conclusion générale.**

*Partie I:*  
*Etude bibliographique*

# *Chapitre I*

---

## *Généralités sur les huiles lubrifiantes*

---

## I.1. Introduction

Il y a encore cent ans, les lubrifiants étaient presque tous d'origine animale ou végétale, et il avait fallu des siècles de raffinement pour élaborer quelques composés. Mais, à cause des développements dus à l'ère industrielle, la technologie des lubrifiants a évolué rapidement pour devenir une spécialisation très poussée [1].

Un lubrifiant est un produit qui, interposé entre les surfaces frottantes d'un mécanisme, en facilite le fonctionnement [2].

On peut distinguer les lubrifiants selon leurs origines (animale, végétale, minérale ou synthétique), ou selon leurs états physiques (liquide, pâte ou solide).

Un lubrifiant doit satisfaire trois conditions fondamentales [3] :

- Un film doit pouvoir être formé à la surface des pièces.
- Le film formé doit être maintenu au contact.
- Le film formé et maintenu doit se déformer facilement, sans se rompre, par cisaillement.

Comme il doit avoir plusieurs fonctions principales [4,5,6,7] :

1. Réduire les frottements dans les machines et par conséquent économiser l'énergie, l'énergie de frottement étant intégralement dissipée en chaleur. La réduction du coefficient de frottement entraîne la diminution des températures de fonctionnement des mécanismes.
2. Combattre l'usure des machines (organes frottants) et les protéger contre la corrosion et la rouille.
3. Participer au refroidissement des machines. Etant en contact intime avec les organes souvent très chauds, le lubrifiant contribue d'une façon très active à leur refroidissement et à l'évacuation de calories s'il circule, et s'il peut céder sa chaleur au milieu extérieur.
4. Contribuer à l'étanchéité aux gaz, aux liquides et aux contaminants solides ; par exemple, dans le cas des moteurs d'automobiles, le lubrifiant permet d'améliorer l'étanchéité des segments et des joints, de même que la graisse empêche la contamination des roulements par les contaminants extérieurs (poussières).
5. Garder propres les surfaces et les circuits en neutralisant ou en évacuant les produits indésirables (suies de combustion dans les moteurs à combustion interne, poussières, débris d'usure, produits de dégradation thermique ou chimique du lubrifiant tel que les vernis, les boues, etc.) et de l'eau du fait :
  - d'une activité de dispersion ou de solubilité,
  - d'une activité détergente,
  - d'une aptitude à favoriser l'élimination des contaminants.
6. Transmettre l'énergie dans les systèmes hydraulique.
7. Absorber les chocs et réduire le bruit.
8. Permettre la mise en route de l'organe à lubrifier à toutes températures.
9. Contrôler l'oxydation pour prévenir des changements de viscosité.

Dans ce mémoire on s'intéresse aux lubrifiants liquides minéraux d'origines pétrolières (huiles lubrifiantes) pour la lubrification des moteurs à essence d'automobiles.

## **I.2. Les huiles lubrifiantes**

Les huiles lubrifiantes sont composées d'un composant principal appelé « base », ce composant peut être minéral ou synthétique [8], et toutes sortes d'additifs qui leur confèrent de meilleures propriétés et leur permettent de fonctionner sur de larges plages de températures [9].

## **I.3. Classification des huiles lubrifiantes**

Les huiles lubrifiantes peuvent être classées selon: leurs utilisations finales, leurs grades de viscosité, leurs paquets d'additifs ou par les marques de leurs producteurs. La classification la plus populaire des lubrifiants est fonction de leur usage à savoir ; les huiles moteurs (essence et diesel), les huiles de transmission, les huiles pour turbines, les huiles pour engrenages, les huiles pour compresseurs, les huiles de trempe utilisée dans la métallurgie, les huiles de coupe (le travail du métal), les huiles isolantes utilisées dans les transformateurs et les disjoncteurs, les huiles pour cylindres, les lubrifiants de câbles métalliques, les lubrifiants pour chaînes et les huiles hydrauliques [10,11,12].

### **I.3.1. Les huiles moteurs**

Aux USA, l'American Petroleum Institute (API) et en Europe l'Association des Constructeurs Européens d'Automobiles (ACEA) ont défini des spécifications qui caractérisent les lubrifiants pour automobiles et toute nouvelle huile doit subir une série de tests (analytiques et bancs d'essais moteurs) pour être homologuée [13]. On utilise en pratique différents systèmes émanant d'organismes nationaux et internationaux [8].

#### **I.3.1.1. Classification S.A.E**

La classification quasi internationale adoptée pour les huiles moteurs et les huiles pour transmissions (engrenages d'automobiles) est la S.A.E américaine (Society of Automotive Engineers) [14], basée sur la viscosité [15]. Les nombres S.A.E. suivis de la lettre W (Winter) correspondent à des huiles dont le grade est déterminé à basse température, qui présente une viscosité supérieure ou égale à une valeur minimale à 100 C°. Certaines huiles peuvent être classées avec deux grades S.A.E. dont l'un est obligatoirement affecté de la lettre « W ». Ce sont des huiles dites multigrades, qui présentent une variation de viscosité en fonction de la température plus faible que les premières. Leur indice de viscosité est généralement supérieur à 100.

Les grades S.A.E. sont définis dans le tableau n°1 pour les huiles moteurs (norme S.A.E. J 300 Déc. 1995) [2].

A partir de ce tableau on caractérise une huile monograde hiver (ex : 10W), ou été (ex : SAE 40), ou une huile multigrade si elle répond aux critères rhéologiques exigés pour les basses et hautes températures. Par exemple une huile 5W40 assure un bon démarrage à froid et un bon comportement à chaud [13].

Tableau N°1 : Classification des huiles moteurs (S.A.E. J 300, Déc.95).

Grade S.A.E	Valeur maximale de la viscosité dynamique à la température donnée (a) Pa.s	Valeur maximale de la température limite de pompabilité °C (b)	Viscosité cinématique à 100° C cSt = mm <sup>2</sup> /s		Viscosité dynamique à 150° C mPa.s
			mini	maxi inférieure à	mini
0W	3250 à -30	-35	3,8		
5W	3500 à -25	-30	3,8		
10W	3500 à -20	-25	4,1		
15W	3500 à -15	-20	5,6		
20W	4500 à -10	-15	5,6		
25W	6000 à -5	-10	9,3		
20			5,6	9,3	2,6
30			9,3	12,5	2,9
40			12,5	16,3	2,9 ou 3,7*
50			16,3	21,9	3,7
60			21,9	26,1	3,7

a) Cette viscosité est mesurée selon la norme ASTM D 2602 sur un viscosimètre de type Couette (Cold Cranking Simulator) dont la vitesse varie selon la valeur de la viscosité mesurée.

b) La température limite de pompabilité est mesurée selon la norme ASTM D 3829 ; elle évalue la possibilité pour une huile d'être aspirée et mise en pression, par une pompe à huile de moteur, lors des démarrages à froid.

\* 2,9 mPa.s minimum pour les huiles 0W-40, 5W-40 et 10W-40 et 3,7 mPa.s minimum pour les huiles 15W-40, 20W-40, 25W-40 et 40 monogrades

### I.3.1.2. Les spécifications API (American Petroleum Institute)

Elles sont constituées d'au moins deux lettres. La première est soit S pour moteur à essence, soit C pour moteur diesel. La seconde par ordre alphabétique A, B, C... correspond à la date d'agrément et à la qualité de l'huile. Ainsi une huile SA était utilisée pour les moteurs à essence dans les années 1950-1960 ; alors qu'une huile SJ est préconisée actuellement pour les moteurs à essence mis en service aux U.S.A. après 1997. De même CA était utilisé dans les moteurs diesels dans les années 1950-1960 ; alors qu'une huile CG correspond aux huiles préconisées pour les moteurs diesel suralimentés construits depuis 1994 [2].

### I.3.1.3. Les spécifications CCMC – ACEA

Ce sont les spécifications européennes mises en place depuis 1972 par le CCMC (Comité des Constructeurs d'automobiles du Marché Commun) puis par l'ACEA (Association des Constructeurs Européens d'Automobile) qui a remplacé le CCMC en 1991.

Ces spécifications, mises en place en décembre 1995, définissent :

- Trois qualités d'huiles pour moteurs à essence : l'une de basse viscosité pour économiser le carburant (A1-96), la deuxième, de qualité standard (A2-96) et la troisième de haut gamme, moins volatile et plus stable à l'oxydation (A3-96).
- Trois qualités d'huiles pour véhicules Diesel légers : la première de basse viscosité pour économiser le carburant (B1-96), la seconde de viscosité normale et de qualité standard

(B2-96) et la troisième de qualité supérieure, plus stable au cisaillement, moins volatile, plus dispersante et plus antiusure vis à vis des organes de distribution (B3-96) [2].

### I.3.2. Les huiles de transmission

Ces huiles peuvent être classées selon la viscosité (suivant la norme SAE), ou selon le domaine d'utilisations (suivant la classification API). Les tableaux n°2, n°3 représentent ces deux classifications respectivement [16].

Tableau N°2 : Classification des huiles de transmission selon la viscosité

Classe de viscosité	Température max. pour une Viscosité dynamique de 150Pa.s, °C	Viscosité cinématique	
		min	max
Huile en hiver			
75W	-40	4,1	
80W	-26	7,1	
85W	-12	22,1	
Huile en été			
90		13,5	24
140		24	41
250		41	

Tableau N°3 : Classification des huiles de transmission selon le domaine d'utilisation

Classe	Domaines d'utilisations
GL1	engrenages cylindriques et en spirale conique, travaillant à des vitesses et des charges faibles.
GL2	Engrenage cylindrique travaillant à des vitesses et des charges faibles.
GL3	transmissions habituel avec des engrenages en spirale conique, travaillant dans des conditions difficiles.
GL4	Transmissions, fonctionnant à une vitesse normale et une charge élevée.
GL5	Transmissions, fonctionnant à des vitesses variantes et une charge élevée.
GL6	Transmissions, fonctionnant à une vitesse extrême et une charge normale.
MT1	Transmission mécanique

Les classifications SAE et API donnent seulement des caractéristiques générales de ces huiles sans tenir compte des paramètres de qualité. Les caractéristiques physico-chimiques ainsi que les propriétés de fonctionnement sont données dans les spécifications. En Europe d'ouest et en USA, ces huiles sont produites avec deux types de spécifications:

- Les caractéristiques des entreprises d'automobiles.
- les spécifications militaires pour les huiles à l'approvisionnement des forces armées des Etats-Unis et des NATO (North Atlantic Treaty Organisation).

### I.3.3. Les huiles marines

La plupart des lubrifiants marins modernes sont préparés à partir d'huiles de base paraffinique bien que, traditionnellement, les huiles de base naphthéniques ont été privilégiées. Les huiles de base Paraffiniques ont une meilleure résistance à l'oxydation, un indice de viscosité plus élevé et une volatilité inférieure, mais donne beaucoup de dépôts. Toutefois, la technologie moderne d'additifs peut modifier ce problème. Les principaux types d'additifs utilisés pour la

formulation de lubrifiants marins sont: les détergents alcalins pour neutraliser les acides potentiellement corrosifs, formés comme résultats des gaz entrant dans le carter [17], les dispersants, les antioxydants, les inhibiteurs de corrosion, les additifs anti-usure et extrême pression ainsi que les dépresseurs du point d'écoulement [18].

En plus :

Les huiles à engrenage qui sont conçues pour former des films résistants, assurant la lubrification des engrenages sous des pressions extrêmes. Elles se caractérisent par une bonne stabilité chimique, une désémulsibilité et une résistance à l'épaississement et à la formation de dépôts [11]. Les huiles pour cylindres, leur viscosité est de 0,12 à 0,3 Ns/m<sup>2</sup> à 60 °C [19], présentent un indice de viscosité élevé, elles résistent à l'accumulation de dépôts, servent comme agent de transfert thermique, assurent la lubrification des cylindres et des pistons, constituent une étanchéité s'opposant au passage des gaz de combustion, etc. Les liquides de coupe sont constitués d'un mélange d'huiles minérales de haute qualité, d'une grande stabilité, de viscosité diverses, avec des additifs destinés à leur conférer des caractéristiques spécifiques en fonction du matériau à usiner et de la nature du travail à exécuter [12]. Les huiles de trempe se caractérisent d'une très bonne stabilité, on les trouve dans le traitement thermique pour maîtriser les modifications de la structure moléculaire de l'acier pendant son refroidissement. Les huiles de laminage, sont des huiles minérales spécialement formulées pour lubrifier et conférer une surface lisse aux métaux (l'aluminium, le cuivre et le laiton), lorsqu'ils passent dans les laminoirs à chaud et à froid. Les huiles de démoulage servent à enduire les matrices et les moules en vue de faciliter le démoulage des pièces métalliques fabriquées. Les huiles caloporteuses peuvent assurer jusqu'à 15 ans de service. Les huiles isolantes, sont des liquides de constante diélectrique très élevée, de formulation spéciale, utilisés dans les transformateurs ainsi que dans les disjoncteurs et commutateurs électriques de grande dimension.

Le tableau n°4 présente une classification d'un grand nombre d'huiles lubrifiantes.

Le tableau N°4 : Classification des huiles [20]

A		Huiles plus fluide de type spindle dont la viscosité Engler à 50°C est < à 2,5.
B		Huiles pour mouvement et transmission, y compris les huiles pour mouvement compoundées dont la viscosité Engler à 50°C est > à 2,5.
C		Huiles à forte viscosité, pures ou compoundées pour cylindres à vapeur saturée ou surchauffée.
D. av		Huiles pour moteurs d'avions, toutes viscosités
D. autre		Toute huiles finies, autres qu'aviation, pour moteurs à essence, moteurs Diesel, moteurs à gaz, compresseurs, ainsi que toutes les bases moteurs, à l'exception des Bright stocks, classées dans la catégorie « L ».
E	E.1	Huiles pour turbines, toutes viscosités.
	E.2	Huiles pour transmission hydrauliques, y compris huiles de relevage.
	E.3	Huiles pour transmission automatiques, y compris huiles pour convertisseurs de couples, amortisseurs et circuits de freinage.
F		Huiles isolantes pour transformateurs électriques, disjoncteurs et câbles à isolant liquide.
G		Huiles noires toutes viscosités pour boîtes-essieux, enduits pour engrenages nus

		et pour câbles de traction et de suspension.
H	H.1	Huiles de vaseline codex visqueuses et fluides.
	H.2	Huiles de vaseline blanches non codex
	H.3	Huiles de vaseline autres.
I	I.1	vaselines codex
	I.2	Vaselines non codex et industrielles.
	I.3	Petrolatum.
J	J.1	Graisses pour automobiles
	J.2	Autres graisses.
	K.1	Huiles non solubles pour le travail des métaux (coupe, trempe, etc.)
	K.2	Huiles solubles pour le travail des métaux.
K.3	K.3a	Huiles pour engrenages sous carter pour automobiles.
	K.3b	Huiles pour engrenages sous carter autres.
K.4	K.4a	Huiles de démoulage.
	K.4b	Toutes huiles de protection à l'exclusion des huiles pour imprégnation de câbles électriques.
	K.4c	Toutes huiles finies n'entrent pas dans les classifications susvisées y compris les huiles pour imprégnation de câbles électriques, fluides caloporteurs, dégrippants, huiles pour horlogerie, etc.....
L		Bases moteurs de fortes viscosités (Bright stock) servant à la fabrication des huiles de la catégorie D.
M.1		Huiles utilisées comme matière première pour la fabrication des additifs de lubrification.
M.2	M.2a	Huiles blanche utilisées comme matière première par l'industrie chimique.
	M.2b	Autres huiles utilisées comme matière première par l'industrie chimique, y compris les bases pour insecticides.

#### I.4. Les huiles de base

Les huiles de base représentent 75 à 85% du lubrifiant, elles sont divisées en trois classes ; bases minérales produites du pétrole, bases synthétiques produites par voies chimiques, et bases semi-synthétiques obtenues par le mélange des deux bases précédentes [16].

L'Institut Américain de Pétrole (API) a défini cinq groupes des huiles de base, groupe I, II et III sont des huiles minérales, le groupe IV, V sont des huiles synthétiques [21]. Le tableau n°5 représente la composition de ces groupes.

Tableau N°5 : Groupes des huiles de base selon la classification API [21]

groupes	Composition (%)		IV
	Saturés	Soufre	
API Groupe I	< 90	> 0,03	80-120
API Groupe II	≥ 90	≤ 0,03	80-120
API Groupe III	≥ 90	≤ 0,03	≥ 120
API Groupe IV (les Poly Alpha Oléfines)			
API Groupe V (les esters et toutes les bases qui n'appartiennent pas aux autres groupes)			

### **I.4.1. Les huiles de base minérales**

Les huiles minérales sont généralement des mélanges complexes d'hydrocarbures [4], possédants plus de 15 atomes de carbone par molécule [22], résultantes de la distillation sous vide du pétrole. Selon la nature du pétrole et en fonction des opérations de raffinage, ces bases peuvent être paraffiniques, isoparaffiniques, naphthéniques ou aromatiques [23, 24]:

- Paraffiniques (molécules à chaîne droite) : elles sont stables à l'oxydation, peu agressives pour les élastomères, dotées d'un bon indice de viscosité (variation de viscosité relativement faible avec la température), mais certains de ses constituants se cristallisent dès la température ordinaire.
- Isoparaffiniques (molécules à chaînes ramifiées) : elles résistent bien à l'oxydation, sont peu agressives pour les élastomères, se comportent mieux à froid que les précédentes, mais leur indice de viscosité est plus faible.
- Naphthéniques (chaînes cycliques saturées) : elles sont moins stables à l'oxydation, plus agressives pour les élastomères, mais possèdent de très bonnes caractéristiques d'écoulement aux basses températures malgré un indice de viscosité plus faible.
- Aromatiques (chaînes cycliques non saturées) : dotés d'un très mauvais indice de viscosité, leur comportement est catastrophique en lubrification et ils sont éliminés dès le raffinage [3,25].

#### **I.4.1.1. Fabrication des huiles de base minérales**

La production des huiles de bases est basée sur une distillation atmosphérique qui permet de recueillir, dans l'ordre des points d'ébullition croissants, les gaz, les essences, le kérosène et les gazoles. Le résidu de distillation atmosphérique est distillé sous vide, une partie des distillats retourne vers les gazoles. Le résidu de distillation sous vide est soumis à un traitement qui consiste à faire précipiter les asphaltes. Les distillats lourds et le résidu désasphalté sont traités par solvant pour éliminer les aromatiques et hétérocycles soufrés. On élimine ensuite une partie des paraffines en les faisant cristalliser par refroidissement et les huiles sont purifiées par un traitement à l'hydrogène [23,26].

Suivant les conditions de raffinage on différencie les huiles de bases minérales comme suit [5]:

- Huiles de base minérales conventionnelle.
- Huiles de base non conventionnelle à structure isoparaffiniques qui sont [13] :
  - a. Les huiles de base hydrosolubles, transformation des aromatiques en naphthènes,
  - b. Les huiles de base hydrocraquées, transformation des naphthènes en isoparaffines,
  - c. Les huiles de base obtenues par hydroisomérisation de paraffines, la conversion des paraffines linéaires en isoparaffines.

#### **Fabrication des huiles de base minérales conventionnelles**

La production de ces huiles passe par plusieurs étapes :

1. Deux distillations successives du pétrole brut, la première sous pression atmosphérique et la deuxième sous vide.
2. Désasphaltage du résidu sous vide.
3. Extraction par solvant des composés polycycliques (aromatiques, naphthéniques ou autres).
4. Déparaffinage où les paraffines et les cires, qui ont l'inconvénient de figer à froid, sont éliminés, pour l'obtention des lubrifiants qui restent liquides à basse température.
5. La finition qui permet l'élimination des derniers constituants indésirables (aromatiques, composés soufrés, azotés et oxygénés) suivant deux méthodes :
  - Traitement à la terre, consiste à filtrer sur des terres activées (silicates d'alumine) l'huile dans le but de retenir les impuretés polaires par adsorption.
  - Traitement à l'hydrogène qui est basé sur une hydrogénation catalytique, ainsi les composés instables (non saturés) sont transformés en composés saturés. [27]

Ces bases sont constituées principalement d'hydrocarbures saturés linéaires (n-paraffines) ou ramifiés (isoparaffines), d'hydrocarbures cycliques saturés et souvent ramifiés (naphtènes), cycliques non saturés (aromatiques) et d'hydrocarbures mixtes. Les éléments autres que le carbone et l'hydrogène présents dans des proportions relativement faibles (moins 5%) sont du soufre (de l'ordre de 1%), le l'azote, de l'oxygène et des traces de métaux tels que le vanadium, le nickel (quelque p.p.m). Les composés contenant du soufre sont des thiols alkyles, cycliques et aromatiques, des sulfures d'alkyle,..., des thiophènes et des thiophènes aromatiques [28].

La figure 1 montre le schéma de fabrication des huiles de base conventionnelles [29].

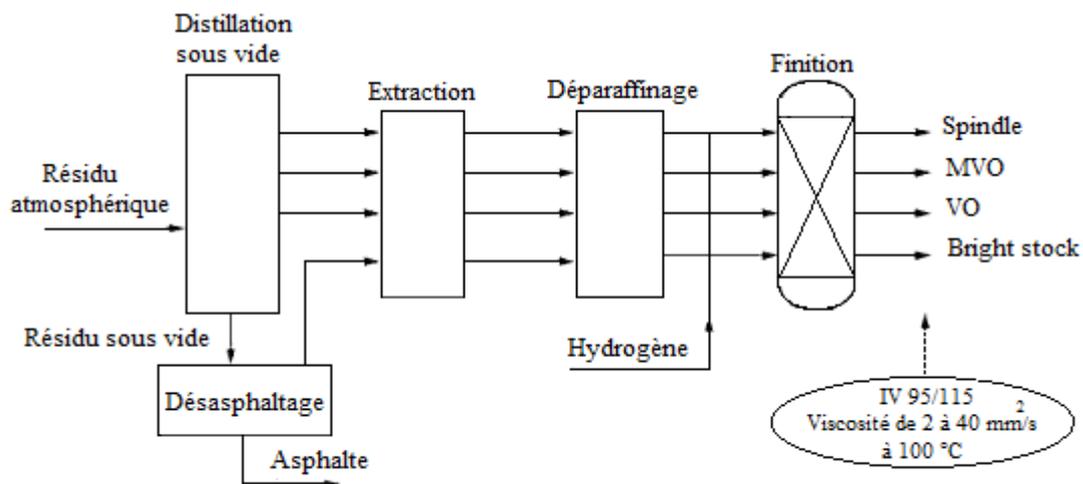


Figure 1. Schéma de fabrication des huiles de base conventionnelles

### Fabrication des huiles de base minérales non conventionnelles

On trouve dans cette famille :

- ❖ **Les huiles de base hydroraffinées :** Ces bases se différencient des bases classiques du fait d'une teneur plus faible en hydrocarbures aromatiques. Dans ce procédé, les distillats et le résidu préalablement désasphalté, sont prétraités sous pression d'hydrogène pour éliminer les composés soufrés (sous forme d' $H_2S$ ), et azotés (sous forme d' $NH_3$ ), de façon à préserver l'activité du catalyseur utilisé dans les deux phases de l'opération

d'hydrotraitement. Les produits sont ensuite fractionnés en distillats moyens (naphta, kérosène et gazole). L'huile restante est déparaffinée selon le processus classique. Ces bases ont des indices de viscosité analogues à ceux des bases classiques (95-105), mais leur sensibilité à l'oxydation est accrue du fait de l'élimination des inhibiteurs naturels d'oxydation (à base de soufre), elles présentent néanmoins l'avantage d'avoir un excellent comportement vis-à-vis de l'oxydation dès lors qu'on y adjoint des additifs antioxydants.

- ❖ **Les huiles de base hydrocraquées :** Les distillats sous vide dans ce procédé sont introduits comme charge, où ils sont prétraités sous pression d'hydrogène, puis hydrocraqués, ensuite en procède à l'extraction des aromatiques, et au déparaffinage. Leur indice de viscosité est plus élevé que celui des bases précédentes (120 à 130) et leur volatilité est améliorée, leur comportement à l'oxydation est analogue à celui des bases hydrorafinées. .
- ❖ **Les huiles de base hydroisomérisées :** La fabrication de ces bases s'effectue à partir des paraffines brutes, selon les opérations suivantes :
  - Hydrocraquage, hydroisomérisation.
  - Hydrogénation des aromatiques (présents dans la charge bien qu'en très faibles quantités).
  - Distillation et déparaffinage.

Elles ont un indice de viscosité élevé (>140), une faible teneur en aromatiques (0,1% en masse), en azote et en soufre (< 5 ppm) et une faible volatilité [30].

La figure 2 montre le schéma de fabrication des huiles de base non conventionnelles [29].

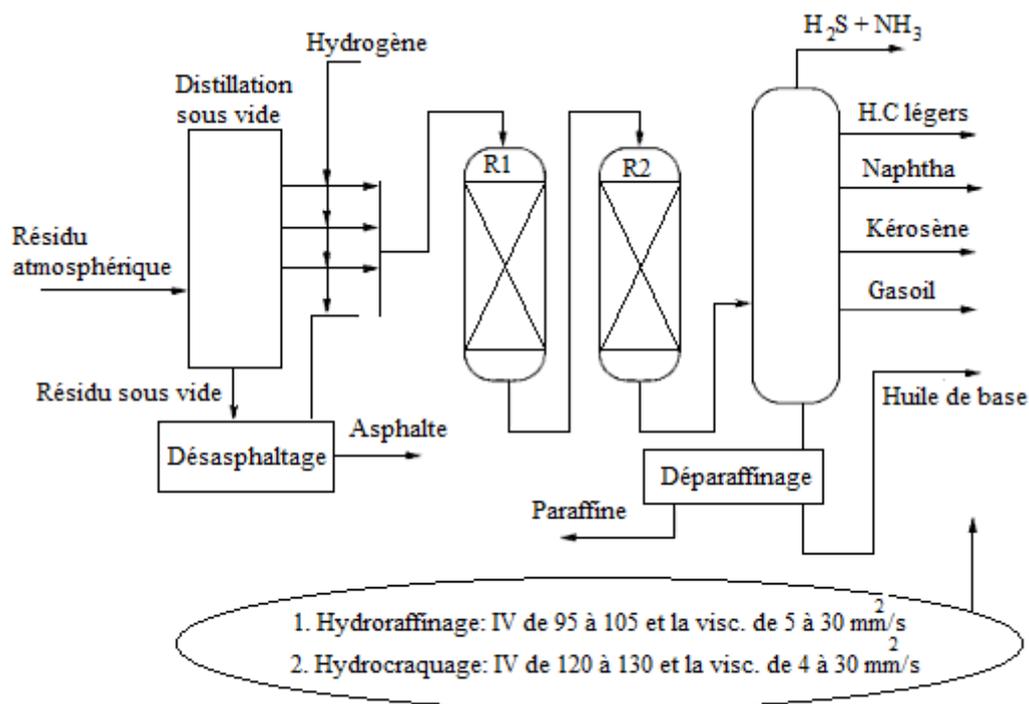


Figure 2: Schéma de fabrication des huiles de base non conventionnelles

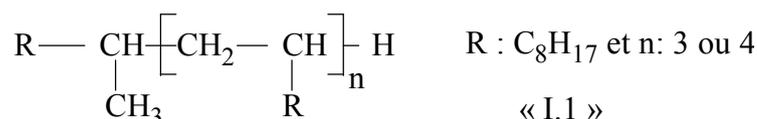
## I.4.2. Les bases synthétiques

Les lubrifiants synthétiques ont le potentiel de satisfaire une large gamme de besoins, ils sont formulés avec presque toutes les limites souhaitées pour des propriétés bien spécifiques. De ce fait, ils ont des propriétés physiques supérieures aux huiles minérales, telles qu'un indice de viscosité élevé ( $> 130$ ), une bonne stabilité thermique et une bonne résistance à l'oxydation, elles coûtent nettement plus cher que les huiles de base minérales. Les lubrifiants synthétiques comprennent des centaines de composés organiques et semi-organiques, on trouve :

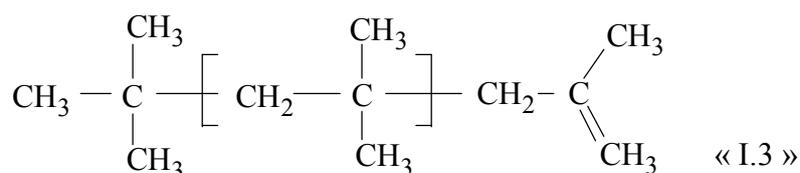
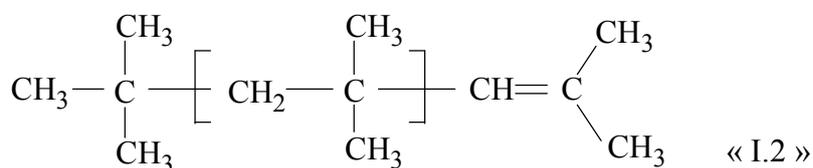
### I.4.2.1. Hydrocarbures synthétiques

Ce sont des composés contenant que du carbone et d'hydrogène qui sont préparés par des réactions chimiques à partir de matériaux de faible poids moléculaire. On a :

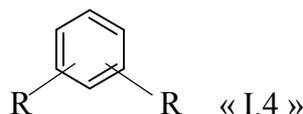
- ❖ **Les Poly- $\alpha$ -Oléfines PAO** : linéaires (surtout  $C_8$  et  $C_{10}$  « 1-décène »), elles se caractérisent par une très faible viscosité à froid, très bonne résistance à l'oxydation, une bonne stabilité thermique [31], elles sont obtenues par oligomérisation et hydrogénation d'oléfines produites à partir de l'éthylène:



- ❖ **Les poly-isobutène** : obtenus par polymérisation contrôlée de butène et l'isobutène (isobutylène).



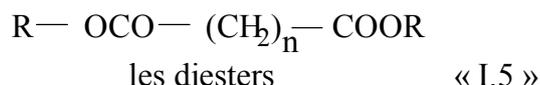
- ❖ **Les alkyl aromatiques** : en particulier les dialkyl benzène, produit par réaction du benzène avec des  $\alpha$ -oléfines en  $C_8$  à  $C_{16}$  (surtout le  $C_{12}$ ).



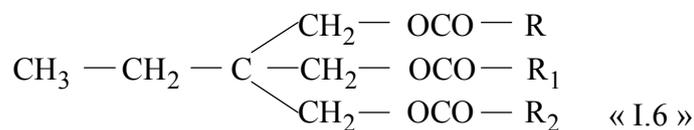
### I.4.2.2. Les polyesters organiques

Ils sont d'origines végétales, animales ou synthétiques, obtenus soit à partir d'un diacide et d'un monoalcool, soit à partir d'un polyol et d'un monoacide, ou bien à partir d'un diol et d'un diacide. Ils présentent les mêmes avantages que les PAO, avec en plus une propriété anti usure, due à l'existence de fonction polaire liée à leurs structures chimiques [6]. Les plus largement

utilisés sont les diester, ces derniers sont thermiquement stables à environ 260 °C, mais sont extrêmement vulnérables à l'oxydation au-dessus 149°C [4].



On trouve aussi les esters de néopolyol de structure : [35]



### I.4.2.3. Les esters aliphatiques

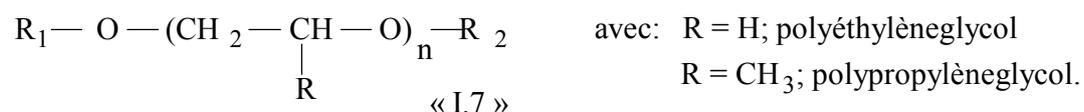
Ils ont un indice de viscosité élevé et sont moins volatils que les bases minérales. Ils se décomposent à 300 °C.

### I.4.2.4. Les esters phosphoriques

Souvent utilisés comme additifs anti usure, ils ont un très haut indice de viscosité, et sont ininflammables, stables à l'oxydation, leur stabilité thermique est excellente à des températures moyennes, mais pas à des températures plus élevées.

### I.4.2.5. Polyglycols

❖ *Le polyalkylène glycol* est le plus largement utilisé de cette classe, essentiellement polypropylènes glycols, leur indice de viscosité est très élevé, ils sont insensibles au cisaillement et ont un point d'écoulement très bas, de bonnes propriétés anti usure, d'une grande stabilité thermique mais d'une faible résistance à l'oxydation. Comme ils ne sont pas miscibles aux bases minérales, on doit les utiliser purs. Ils sont fabriqués dans une large gamme de viscosités.



### I.4.2.6. Composés contenant de la silicone (Silicones et silicates)

Ils ont un excellent indice de viscosité, un point d'écoulement très bas et une faible tension superficielle mais leur pouvoir lubrifiant est faible. Cependant, leur très bonne stabilité thermique en fait des lubrifiants intéressants pour les grands froids et les températures très élevées.

### I.4.2.7. Les polyphényléthers

Ils ont une excellente résistance à l'oxydation, une très bonne stabilité thermique jusqu'à 450 °C, un bon pouvoir lubrifiant, mais ils sont très chers.

Les silicones, silicates, polyphényléthers, sont peu utilisés, et pour des applications très ciblées, car ils sont onéreux.

## I.5. Propriétés des huiles lubrifiantes

Les principales propriétés des huiles lubrifiantes sont:

### I.5.1. La viscosité

C'est la caractéristique essentielle de tous les lubrifiants, plus grande est la viscosité d'un liquide, plus grande est la durée de son écoulement. En fait, on peut dire que la viscosité est la résistance qu'oppose un fluide au glissement de ses molécules les unes sur les autres, autrement dit, sa résistance à la déformation. On mesure souvent la viscosité cinématique, qui a pour unité le (m<sup>2</sup>/s) [32].

### I.5.2. L'indice de viscosité

Afin de mieux évaluer la relation entre la viscosité et la température, Dean et Davis (1929) ont développé un système arbitraire de comparaison appelée « indice de viscosité IV ». Plus cet indice est élevé, moins est le changement de la viscosité.

On considère deux gammes d'huiles, l'une paraffinique à faible variation de viscosité, à laquelle on affecte l'indice 100, l'autre asphaltique à forte variation, avec par définition l'indice 0. Ces deux gammes correspondaient à l'époque aux produits à caractéristiques extrêmes parmi les distillats pétroliers connus et provenaient respectivement de Pennsylvanie et du Texas.

Soit une huile à étudier dont la viscosité est U à 40 °C et V à 100 °C. Dans chaque série de référence il existe une huile de viscosité V à 100 °C. Celle d'indice 100 a une viscosité L à 40 °C et celle d'indice 0 une viscosité H à cette température. L'indice de viscosité est donné par :

$$VI = 100 \cdot \frac{(L - U)}{(L - H)}$$

Les valeurs de H et L sont tirées des références.

Les progrès du raffinage, ainsi que l'invention de lubrifiants synthétiques et d'additifs stabilisateurs de viscosité, ont permis d'obtenir des lubrifiants de viscosité plus stable que la meilleure huile de pétrole connue, atteignant des indices de 130, 150, voire 200. On emploie alors une autre formule qui fait intervenir des coefficients de correction tenant compte de la viscosité [3].

### I.5.3. La densité

La densité d'une substance est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique d'un corps de référence [33]. Elle se mesure à 15 °C par rapport à l'eau à 4 °C. Les valeurs courantes pour les huiles de pétrole s'étalent entre 0,85 et 0,95, et dépendent de l'origine des produits. Certains lubrifiants synthétiques ont des densités bien plus élevées, jusqu'à 1,5. La comparaison de la densité d'une huile usagée avec celle de l'huile neuve permet de détecter d'éventuelles pollutions.

### I.5.4. La couleur

La couleur d'une huile de base est d'autant plus claire qu'elle est mieux raffinée, Pour les huiles de pétrole, elle varie généralement du blanc pur au rouge foncé en passant par le jaune

citron et le jaune orange, on l'évalue par comparaison avec des verres étalons numérotés en colorations N.P.A. (National Petroleum Association). La présence d'additifs assombris pratiquement toujours les huiles de base.

### **I.5.5. Le point d'écoulement**

C'est la température au-dessous de laquelle l'huile ne s'écoule plus [23]. Le point d'écoulement des bases paraffiniques est lié à la cristallisation des n-paraffines. Celui des naphthéniques est lié à une augmentation importante de viscosité aux basses températures.

### **I.5.6. Le point d'aniline**

C'est la température à laquelle une solution à parts égales d'aniline et d'huile se trouble en se refroidissant. Cette valeur caractérise la teneur en aromatiques des huiles non formulées, le point d'aniline est d'autant plus élevé que cette teneur est faible.

### **I.5.7. La conductivité thermique**

Elle définit le flux thermique passant à travers un corps sous l'effet d'un gradient thermique. On peut prendre comme valeur moyenne pour les huiles minérales 0,14 W/m.K.

### **I.5.8. La compressibilité**

Les huiles non aérées sont très peu compressibles, aux faibles pressions, on peut les considérer comme des fluides incompressibles, à des hautes pressions, leur compressibilité devient non négligeable, à cause de l'air dissout qu'elles renferment naturellement [2].

### **I.5.9. Le coefficient de viscosité-pression**

Si la pression croît, la mobilité des molécules diminue et la viscosité augmente selon une loi exponentielle. Pour une huile minérale classique, la viscosité à 350 bars est deux fois plus forte qu'à la pression atmosphérique, ce qui équivaut à une baisse de température de 10 à 15 °C.

### **I.5.10. Le point d'éclair, le point de feu**

A partir d'une certaine température, les constituants volatils de l'huile peuvent brûler au contact d'une flamme, c'est le point éclair. Si on chauffe davantage, il arrive un moment où la combustion devient permanente, c'est le point de feu. Ces deux températures sont très variables avec les paramètres locaux et en particulier avec la présence d'eau en suspension dans l'huile. Leur mesure fait l'objet de normes.

### **I.5.11. La température d'auto inflammation**

C'est la température à partir de laquelle se produit une oxydation spontanée dans l'air (environ 400 °C). Cette température est nettement supérieure à celle du point d'éclair.

### **I.5.12. Les indices de neutralisation**

- ❖ *L'indice d'acide* correspond au nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour neutraliser un gramme d'huile. Des corps très différents peuvent en effet acidifier les huiles à savoir les acides résiduels après la distillation, les acides gras ajoutés

volontairement dans les huiles compoundées, les composés oxydés désignés sous le nom d'acides du pétrole, les polluants acides. Selon les additifs, un indice d'acide élevé n'est pas forcément un signe de mauvaise qualité. Dans la plupart des cas, l'indice d'acide croît lentement avec le temps de service et peut être un bon indicateur pour procéder au remplacement du lubrifiant. Un accroissement anormalement rapide est le signe d'un problème de lubrification.

- ❖ **L'indice d'alcalinité** est l'équivalent du précédent. Il représente le nombre de milligrammes de potasse qui neutralisent autant d'acide chlorhydrique qu'un gramme de l'huile essayée. Il s'applique par exemple à des huiles très chargées en additifs détergents, comme celles qui servent pour les moteurs diesel brûlant des combustibles à haute teneur en soufre. Sans cela, les gaz brûlés provoqueraient la formation d'acide sulfurique et la corrosion des organes du moteur.

### **I.5.13. La teneur en cendres**

On compare le résidu de la calcination de l'huile à la masse initiale. Pour une bonne huile minérale pure, on trouve en général une teneur en cendres de 0,001 à 0,05 %. Cette teneur peut être beaucoup plus élevée, et sa mesure compliquée, si l'huile contient des additifs organométalliques ou autres. Une teneur en cendres élevée pose des problèmes dans les moteurs thermiques modernes car les résidus de combustion de l'huile tendent à se déposer dans les filtres à particules.

### **I.5.14. Le résidu Conradson**

Caractérise la tendance d'une huile à former des dépôts charbonneux lorsqu'elle est soumise à une carbonisation.

### **I.5.15. L'indice d'iode et l'indice de brome**

Ces halogènes saturent les doubles liaisons des corps organiques insaturés, ce qui permet d'en connaître la teneur.

### **I.5.16. La teneur en eau**

L'eau est l'un des principaux ennemis des lubrifiants. Dans les environnements humides, lorsqu'un lubrifiant reçoit de l'eau directement ou par condensation de vapeur, ses performances sont en général fortement diminuées. La sensibilité à l'eau est très variable selon le produit utilisé, relativement faible pour les glycols, beaucoup plus élevée pour les oléfines. Une teneur en eau trop élevée est un sérieux signal d'alerte avant une prochaine défaillance du mécanisme concerné.

### **I.5.17. La détergence et la dispersivité**

Cela concerne surtout les huiles pour moteurs. Il faut éliminer les résidus de combustion qui se condensent à basse température et les produits de la dégradation de l'huile à haute température. La détergence et la dispersivité constituent en fait un ensemble de propriétés physicochimiques particulièrement difficiles à évaluer.

## I.6. Facteurs importants des huiles lubrifiantes

Dans la pratique, de nombreux facteurs doivent être pris en compte, pour s'assurer que l'huile continue de lubrifier correctement pendant la durée requise, ou pour s'assurer que rien d'autre ne va pas nuire au système. Quelques-uns de ces facteurs sont cités ci-dessous [34] :

- a. **Stabilité thermique** : Si une huile est chauffée lors de l'emploi, alors il est important que la chaleur ne cause pas de problèmes si bien qu'elle cesse de lubrifier correctement.
- b. **Stabilité chimique** : Une huile peut être attaquée par l'oxygène de l'air, ou par l'eau ou par d'autres substances avec lesquelles ils entrent en contact, et une telle attaque peut la rendre impropre à l'usage. La stabilité chimique signifie simplement la capacité de résister aux attaques chimiques, et doit être appréciée en relation avec les substances avec qui l'huile est en contact. La stabilité chimique est liée à la température parce que la vitesse d'une réaction chimique augmente avec la température.
- c. **Compatibilité** : Il s'agit d'un terme plus général faisant référence à toute interaction entre l'huile et d'autres matériaux présents.
- d. **Corrosivité (corrosion)** : La corrosion est un type particulier d'incompatibilité, dans lequel l'huile, ou quelque chose dans l'huile, attaquent le métal. Une huile qui est entièrement non-corrosive à l'état neuf peut devenir corrosive après une période d'utilisation.
- e. **Conductivité thermique** : La conductivité thermique est importante lorsque l'huile est utilisée pour évacuer la chaleur.
- f. **Chaleur spécifique** : la chaleur spécifique est importante car elle détermine la quantité de chaleur dont l'huile peut absorber ou emporter par convection.
- g. **Inflammabilité** : Il est évidemment important que l'huile ne devrait pas s'enflammer dans les conditions dans lesquelles elle est utilisée. Cela est particulièrement important dans certaines industries comme l'aviation et l'extraction du charbon.
- h. **Toxicité** : C'est un terme très large, ce qui signifie presque tous les domaines dans lesquels une substance peut affecter la santé.
- i. **Effets sur l'environnement** : Les effets négatifs éventuels sur l'environnement constituent une préoccupation croissante rapide.
- j. **Prix** : Il est également évident que le prix est un aspect important pour les huiles lubrifiantes. Une défaillance du roulement unique dans une position critique peut coûter plus cher que le projet de lubrification de l'ensemble d'une entreprise pour une année. Ainsi, alors que la concurrence des prix ne peut être ignorée, le choix du bon type d'huile ne doit jamais être ignoré pour des raisons de prix seul. Ce n'est que lorsque les huiles diverses se rencontrent à la même spécification, le choix peut être basé uniquement sur le prix. De même, il est important de s'assurer que la spécification est pleinement pertinente pour l'application pour laquelle l'huile est sélectionnée.

## *Chapitre II*

---

### *Additifs pour les huiles lubrifiantes*

---

## II.1. Introduction

Il ya plus de 50 ans que le raffinage des fractions lubrifiantes du pétrole a atteint un haut degré de perfection, qui ne permettait plus d'envisager de nouvelles améliorations [35]. Les huiles de base minérale ou synthétiques, ne peuvent pas satisfaire aux exigences de performance de lubrifiants, sans utilisation d'additifs modernes [36].

Les lubrifiants contiennent de 15 à 25% en poids d'additifs divers, qui permettent aux systèmes de fonctionner dans des conditions de plus en plus sévères. Le développement d'un paquet d'additifs est une opération longue et coûteuse. Ils sont commercialisés par des sociétés spécialisées, dont la plus part dépendent de grands pétroliers internationaux ou de sociétés de produits chimiques. Ils se présentent soit sous forme d'additifs élémentaires soit surtout, sous forme de mélange d'additifs.

Les additifs sont des substances synthétiques, presque toujours organiques ou organométalliques, qui sont ajoutés aux lubrifiants pour améliorer la capacité de lubrification et la durabilité de l'huile [37] (chacun de ces additifs dispose d'un mode d'action très spécifique pour protéger le système, et réduire la vitesse à laquelle l'huile se dégrade [38]). Il est à noter que quelques additifs sont polyfonctionnels [21].

## II.2. Rôle des additifs

Les additifs peuvent stimuler les propriétés existantes, supprimer des propriétés indésirables et introduire de nouvelles propriétés dans les fluides de base [39].

Les fonctions principales des additifs sont [35, 37,40] :

- L'amélioration des caractéristiques antiusures.
- L'amélioration de la résistance à l'oxydation.
- La protection contre la corrosion.
- Le contrôle de la contamination du lubrifiant (par les produits de réaction, les particules d'usure, etc.).
- La réduction de la variation excessive de la viscosité du lubrifiant à haute température.
- L'amélioration des caractéristiques de lubrification, en réduisant le point d'écoulement et en inhibant la génération de mousse.
- La prolongation de la durée de vie du lubrifiant.

## II.3. Classification des additifs

Ils se différencient d'après le but recherché en deux familles [41]:

- **Les inhibiteurs** : pour prévenir des modifications indésirables dues à l'altération en service.
- **Les améliorants** : pour améliorer les propriétés initiales de l'huile de base.

Ils peuvent aussi être classés selon leurs comportements chimiques comme suit [42] :

- **Les additifs chimiquement inertes**, améliorent les propriétés physiques du lubrifiant, ils comprennent, les émulsifiants, les modificateurs de viscosité, les inhibiteurs de mousse, les abaisseurs de point d'écoulement.

- **Les additifs chimiquement actifs**, réagissent avec le métal pour former des films protecteurs, ainsi avec des produits d'oxydation et de dégradation, pour les rendre inoffensifs. Tels additifs comprennent, les dispersants, les détergents, les agents antiusure et extrême pression, les inhibiteurs d'oxydation, les antirouilles et les anticorrosifs.

Plusieurs classifications pour les additifs ont été mises dans la littérature, d'une manière détaillée on distingue:

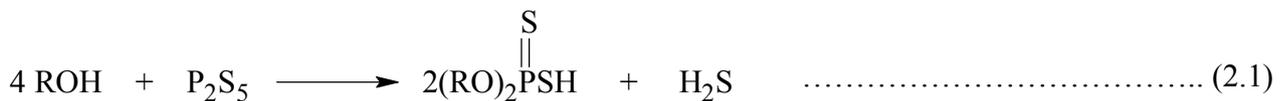
- a. **Ceux qui agissent chimiquement dans la masse du lubrifiant** en limitant son oxydation (les antioxydants), ou en neutralisant les polluants acides (détergents sur-basiques).
- b. **Ceux qui agissent chimiquement au niveau des surfaces** en protégeant les métaux non ferreux contre la corrosion acide (anticorrosifs passivateurs et désactivateurs), en évitant l'usure adhésive et sa forme ultime, le grippage des surfaces, en formant des films protecteurs à faible résistance au cisaillement (antiusure et extrême-pression) ou en transformant chimiquement les dépôts susceptibles d'obstruer le système d'échappement des moteurs 2 temps (anti encrassement ou, en anglais, antifouling).
- c. **Ceux qui agissent physiquement dans la masse du lubrifiant** en augmentant sa viscosité (épaississants), son indice de viscosité (améliorants de l'IV), en abaissant son point d'écoulement (anticongéants), en modifiant sa couleur (colorants) ou encore en provoquant un léger gonflement des joints en élastomères pour les rendre étanches (agents de gonflement).
- d. **Ceux qui agissent de manière physico-chimique aux interfaces liquide-solide** c'est-à-dire à la surface du métal ou à celles des impuretés solides présentes dans l'huile, en empêchant les dépôts de carbone et de vernis de l'oxydation d'adhérer aux surfaces (détergents), en maintenant les polluants solides tels que les suies et les particules diverses en suspension stable dans le liquide (dispersants), en protégeant les métaux ferreux contre la corrosion humide (antirouille) ou les métaux non ferreux contre la corrosion acide (anticorrosifs à action filmogène), en améliorant la lubrification (agents d'onctuosité), en réduisant les pertes par frottement (réducteurs de frottement).
- e. **Ceux qui agissent de manière physico-chimique aux interfaces liquide-liquide ou liquide-gaz** en dispersant très finement les polluants liquides insolubles, tels que l'eau et les liquides de refroidissement (dispersants), en stabilisant les émulsions et dispersions aqueuses (émulsifiants) ou, au contraire, en cassant les émulsions d'eau dans l'huile pour éliminer l'eau de pollution des lubrifiants non aqueux (désémulsionnants) ou encore, en détruisant les mousses (antimousse).
- f. **Ceux dont l'action est physiologique** soit parce qu'ils présentent une action biostatique vis-à-vis des fluides lubrifiants aqueux, en luttant contre la prolifération bactérienne (bactéricides), ou contre celle des algues et des moisissures (Fongicides), soit parce qu'ils masquent la mauvaise odeur de certains constituants des lubrifiants (parfums).

Les additifs doivent être solubles dans les huiles de base.

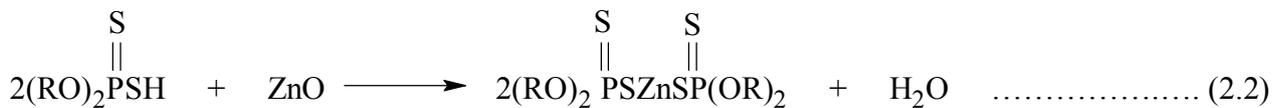
### II.3.1. Les dialkyldithiophosphate de zinc DDPZn

Les Dialkyldithiophosphate de Zinc ont été utilisés depuis plus de 50 ans dans la lubrification comme étant à faible coût et additifs polyfonctionnels [43]. Ils sont considérés comme des additifs essentiels dans la formulation des huiles moteurs. Ils jouent plusieurs rôles, antioxydants, agents protecteurs contre l'usure, agents anticorrosifs et additifs extrême pression [44]. Pour protéger l'huile contre l'oxydation, les DDPZn ont tendance à réagir plus rapidement avec l'oxygène que le taux d'attaque par ce dernier sur l'huile de base. De ce fait, l'huile de base avec ses autres additifs sont moins susceptibles à l'oxydation. En outre, ils réagissent avec le fer sur la surface d'un moteur (en particulier dans un contact très chargé) en fixant un revêtement de phosphore et de soufre, qui est résistant à l'usure. La multifonctionnalité des DDPZn a été immédiatement remarquée par une augmentation sensible de la résistance à l'oxydation et à la corrosion du lubrifiant testé.

La synthèse initiale de ces additifs est basée sur la réaction de quatre moles d'alcool avec une mole de pentasulfure de phosphore, pour produire deux moles de l'acide dialkyldithiophosphate intermédiaires et une mole d'hydrogène sulfure, (2.1) [43] :



Suivie d'une neutralisation de l'acide avec une mole d'oxyde de zinc, (2.2):



Le tableau n°6 montre l'étude des caractéristiques des DDPZn.

Tableau N° 6: Etude des dialkyldithiophosphate de zinc (DDPZn) [40]

Types des (DDPZn)	Alkyl secondaire	Alkyl primaire (type 1)	Alkyl primaire (type 2)	Alkyl aryle
Inhibiteur d'oxydation	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent
Protection usure/EP	Excellent	Excellent	Excellent	Bonne/moyenne
Stabilité thermique	Moyenne	Bonne	Bonne/excellent	Bonne
Stabilité hydraulique	excellent	Excellent	Excellent	bonne

### II.3.2. Additifs antiacides

Dans le but de neutraliser l'acide sulfurique dilué, condensé sur les parois des cylindres des moteurs Diesel, brûlant des fuels lourds riches en soufre, et fonctionnant à température de parois de cylindre inférieure au point de rosée des gaz de combustion, les additifs « antiacides » sont les additifs détergents organométalliques rendus alcalins par dispersion colloïdale ultrafine de carbonates de calcium ou de magnésium formés dans le réacteur de synthèse des additifs détergents par réaction de la chaux ou de la magnésie avec du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>. Ainsi, ces additifs détergents, désignés dans la pratique par additifs « surbasés », « suralcalinisés », « superbasiques » ou « hyperbasiques » peuvent contenir jusqu'à 35 % en masse de CaCO<sub>3</sub>

colloïdal. Leur degré de basicité est donné par un indice de basicité, en anglais Base Number (BN), exprimé en milligrammes de potasse par gramme d'huile (mg KOH/g), ayant le même pouvoir de neutralisation vis-à-vis des acides que l'additif (ou l'huile formulée) considéré. Les différentes méthodes de détermination du BN sont décrites dans la littérature [45].

Les lubrifiants contenant des additifs détergents à réserve de basicité sont essentiellement les huiles moteurs. Leur indice de basicité (BN) peut varier de 5 à 100 mg KOH/g. Il dépend du type de moteur, de la sévérité du service, de l'espacement de vidange et, surtout, de la qualité du carburant utilisé et, en premier lieu, de sa teneur en soufre.

### II.3.3. Additifs anticorrosion et antirouille

La rouille est due à l'action combinée de l'eau et de l'oxygène de l'air sur le fer. Il y a formation d'hydroxyde ferreux puis ferrique. La corrosion est due plus spécifiquement à l'action de l'acidité de composés soufrés et d'acides [6]. Ces derniers peuvent être formés par la décomposition thermique et l'oxydation du lubrifiant (huile de base et d'additifs), apportées directement à partir de l'environnement (atmosphère acide) ou causés par l'application spécifique (souffler agressive par les gaz dans les moteurs à combustion interne). Les Inhibiteurs de corrosion sont utilisés dans presque tous les lubrifiants pour protéger la surface du métal de ces phénomènes [36].

#### II.3.3.1. Mécanisme d'action des inhibiteurs de rouille

Les Inhibiteurs de rouille sont généralement des composés ayant une forte attraction polaire vers les surfaces métalliques. Le mécanisme d'adsorption de ces additifs peut se baser sur une interaction physique ou chimique à la surface du métal en formant un film continu qui empêche l'eau d'atteindre la surface métallique, la figure 3 illustre ce mécanisme [46]. Ce sont généralement des succinates d'amine et des sulfonates alcalino-terreux [21].

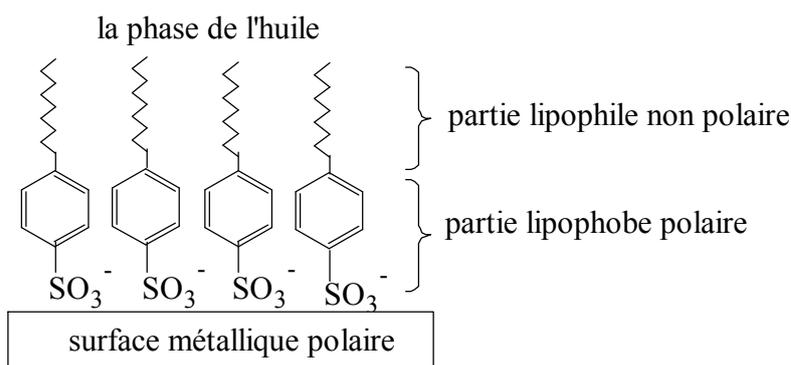


Fig.3: Fonction des inhibiteurs de rouille

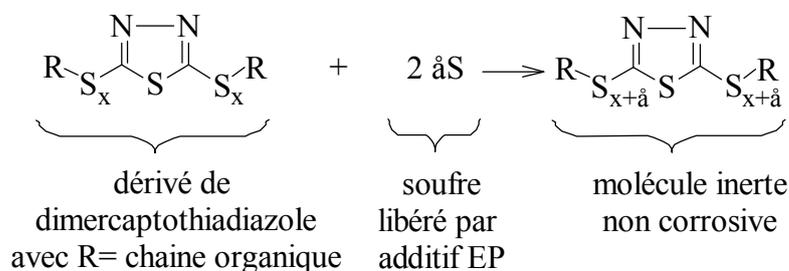
Pour les huiles moteurs, les inhibiteurs de corrosion par excellence sont les dialkyldithiophosphate de zinc et les dithiocarbamates [47], pratiquement toujours présents dans les formules comme antioxydants/anti-usure, qui protègent les matériaux par formation d'un film passivateur. Ils sont secondés par les additifs détergents surbasiques qui, en neutralisant les composés acides corrosifs, contribuent à la lutte contre la corrosion. De plus, les additifs antioxydants en général exercent une action indirecte contre la corrosion métallique en

empêchant la formation de produits acides d'oxydation [41], on trouve aussi les phénols ethoxylés [42].

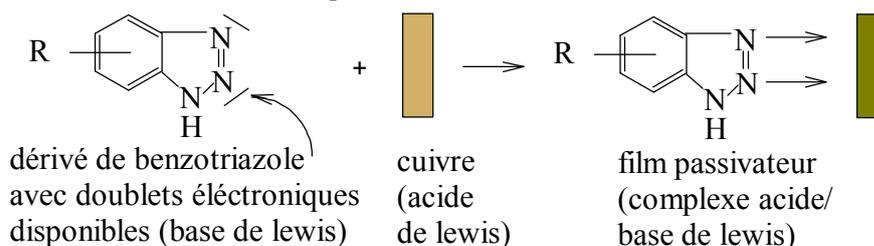
### II.3.3.2. Mécanisme d'action des inhibiteurs de corrosion

Au cours de la combustion dans les moteurs à essence ou diesel, certains matériaux dans le combustible, comme le soufre, peuvent brûler pour former des acides forts. Ces acides peuvent ensuite se condenser sur les parois du cylindre comme ils peuvent être dans d'autres parties du moteur par le lubrifiant [21]. Les inhibiteurs de corrosion permettent de protéger les métaux sensibles à la corrosion comme les métaux cuivreux (laiton, bronze, etc.) et autres alliages antifriction des produits acides d'oxydation des huiles par les additifs extrême pression (EP) soufrés de deux manières [41]:

- En piégeant sous forme de combinaisons chimiques stables le soufre libéré à température modérée par les additifs EP soufrés, ce sont les dérivés du dimercapthiadiazole à des teneurs comprises entre 0,1 et 0,5 %.



- En formant un film protecteur sur les surfaces par suite d'une réaction de chimie de coordination conduisant à la formation de complexes métalliques de coordination, c'est l'effet « passivateurs ». Ce sont les dérivés du benzotriazole (ou tolyltriazoles), du mercaptobenzimidazole et du mercaptobenzothiazole.



### II.3.4. Additifs modificateurs de viscosité ou améliorants l'indice de viscosité

La fabrication des huiles de bases conventionnelles ou non, permet d'obtenir des indices de viscosité de 95 à 105 [6], ces derniers sont très importants, car ils indiquent l'aptitude d'une huile pour lubrifier correctement à des températures élevées. Aux même temps, l'huile de lubrification doit être modérément visqueuse lors du démarrage [48].

Pour améliorer cette propriété, des additifs appelés « modificateurs de viscosité ou améliorants l'indice de viscosité » sont ajoutés. Ces additifs, sont des polymères [49,50]. Ils doivent être stables thermiquement et chimiquement [51]. Ils se présentent sous forme de solutions dans une huile fluide, dont la concentration varie de 5-70% suivant la viscosité propre

du polymère. Certains sont commercialisés sous forme de poudre ou de granulés [52]. Ils sont ajoutés à des doses de 5 à 10% [8].

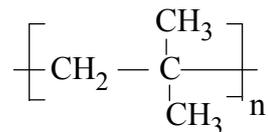
L'augmentation absolue de la viscosité et de l'indice de viscosité dépend du type, du poids moléculaire et de la concentration des modificateurs de la viscosité dans la formulation [53]. La solubilité de ces molécules dépend de la longueur de la chaîne, de la structure et de la composition chimique [54].

Ces additifs sont utilisés dans les huiles moteurs, les fluides pour transmission automatique, les fluides tracteur à usages multiples, les fluides hydrauliques et les lubrifiants pour engrenages automobiles, etc... Leur utilisation permet la formulation de produits qui assurent une lubrification satisfaisante sur une large plage de température [21].

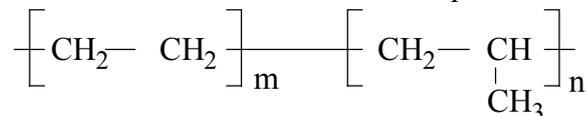
Plusieurs types de ces additifs sont polyfonctionnels, car ils sont aussi considérés comme agents dispersants, détergents et abaisseur de point de l'écoulement [51]. Deux grandes familles sont utilisées: les polymères hydrocarbonés et les polymères contenant des fonctions esters.

### II.3.4.1. Les polymères hydrocarbonés

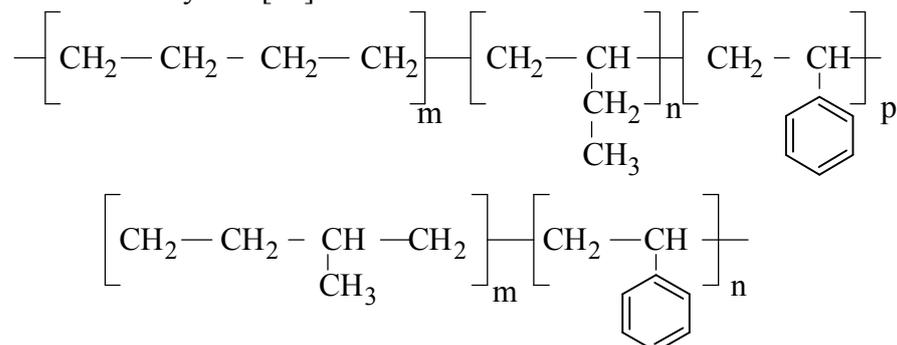
- a. **Les Polyisobutylène (PIB)** Obtenus par polymérisation à basse température (-80°C à -100°C), par des catalyseurs cationiques comme BF<sub>3</sub> [52].



- b. **Les copolymères d'éthylène et de propylène (CEP) ou (OCP)**, apparus vers les années 1970, ils sont prés dilués à une concentration voisine de 15% dans une huile minérale fluide. Ils sont obtenus par polymérisation catalytique de coordination, utilisant comme catalyseur un mélange d'oxychlorure de vanadium VOCl<sub>3</sub> et de chlorure d'alcoylaluminium Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>. La teneur en éthylène varie de 45 à 65% [55]. Les copolymères d'oléfine sont solubles dans l'huile. En vertu de leur efficacité d'épaississement élevée et de leur cout relativement faible, ils détiennent une part dominante du marché des modificateurs de viscosité pour l'huile moteur [56].



- c. **Les copolymères butadiène-styrène hydrogénés (PBSH) et isoprène styrène hydrogéné (PISH)** à 30 ou 40% de styrène [55]

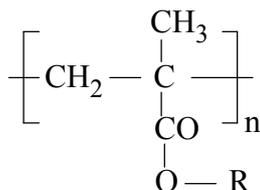


- d. **Les polybutadiènes hydrogénés** : Pour des raisons économiques, ils se développent actuellement au détriment des seconds sur le marché.

### II.3.4.2. Les polymères d'esters

Ils sont obtenus par polymérisation radicalaire de monomères de type acrylique ou méthacrylique. Ils sont moins solubles que les polymères hydrocarbonés dans les huiles minérales. Ils sont moins épaississants à basse température et plus efficaces à haute température.

- e. **Les polyméthacrylates** dont les chaînes hydrocarbonées des alcools fixés latéralement ont des longueurs variant de C<sub>1</sub> à C<sub>20</sub> avec un maximum vers C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>



On trouve aussi les amines tertiaires, les imidazoles, les pyrrolidones, les pyridines, etc...

Dans les deux familles, on commercialise des additifs de viscosité qui possèdent des propriétés dispersantes obtenues par introduction sur la macromolécule de fonction polaires [57]. Le tableau n°7 représente les types des additifs améliorants l'indice de viscosité et qui ont aussi la propriété dispersante.

Tableau N°7: Types des additives améliorants l'indice de viscosité [40]

Classes générales	Comme dispersant	Monomères utilisés
<b><u>Les polymères hydrocarbonés</u></b>		
• PIB (Polyisobutylène)	Non	Isobutylène
• CPO (copolymère d'oléfine)	Oui	Ethylène et propylène
• SB ou SI (copolymère d'oléfine)	Non	Styrène avec butadiène ou isoprène
<b><u>Les polymères d'esters</u></b>		
• Styrène ester	Oui	Styrène et l'ester maléique
• polyméthacrylates	Oui	Acide méthacrylique et l'alcool

### II.3.4.3. Mécanisme d'action des additifs modificateurs de viscosité

En 1958, Selby TW a publié une explication descriptive du mécanisme [58].

La viscosité d'une solution de polymère dépend de la concentration, certes, mais aussi du volume qu'occupe chaque macromolécule dans le solvant. Ce volume dépend lui-même de l'importance des interactions entre le solvant et le polymère [59]. L'huile de base est un assez mauvais solvant des polymères et les forces de cohésion des motifs du polymère entre eux seront plus fortes que les interactions entre l'huile et le polymère. La chaîne polymère peu gonflée occupera un faible volume dans l'huile et l'augmentation de la viscosité sera faible. Lorsque la température s'élève, le pouvoir solvant de l'huile augmente, ses interactions avec le polymère se traduisent par une augmentation du volume de la macromolécule donc de sa contribution à la viscosité de la solution qui compense la perte de viscosité que l'augmentation de la température fait subir à l'huile [13]. D'une autre façon, à froid, les macromolécules de polymères, peu

solubles dans l'huile de base, sont pelotonnées sur elles-mêmes, leur encombrement stérique est faible, ce qui limite les frottements visqueux entre macromolécules. À chaud, en revanche, la solubilité des macromolécules dans l'huile de base augmente notablement, les chaînes polymériques se déploient, les macromolécules « gonflent » et l'écoulement est ainsi gêné par le frottement entre elles, ce qui se traduit par une augmentation sensible de la viscosité [21,51,60]. La figure 4 explique le mode d'action de ces additifs.

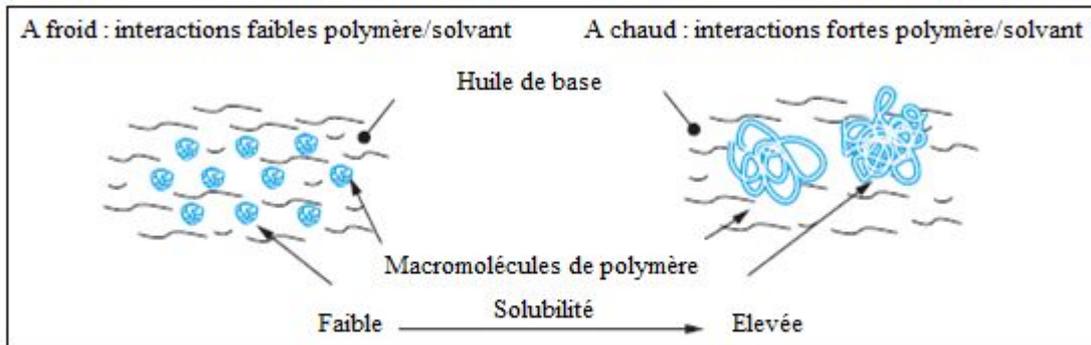


Fig. 4: Mode d'action des additifs améliorant l'indice de viscosité

**Remarque:** Bien que la viscosité de mélange huile-polymère diminue encore lorsque la température augmente, la baisse n'est pas aussi grande qu'elle aurait été dans l'huile seule [21]. La figure 5 illustre un exemple de l'huile 5W-40(avec ou sans additifs).

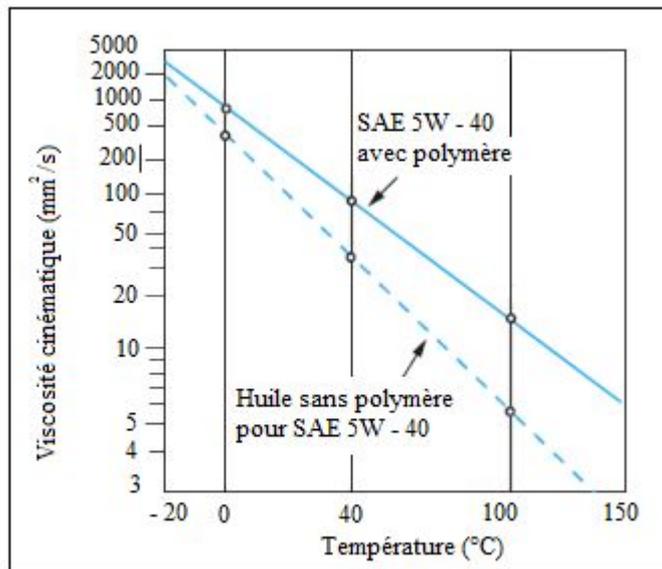


Fig. 5: Variation de la viscosité cinématique en fonction de la température

### II.3.5. Additifs détergents

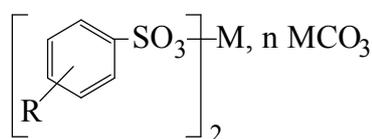
Les produits finaux de la combustion et la décomposition des lubrifiants comprennent les acides organiques et inorganiques, les aldéhydes, les cétones, et d'autres matériaux oxygénés [61,62]. Les acides ont le pouvoir d'attaquer les surfaces métalliques et provoquer une usure corrosive. Un détergent dans l'huile moteur se comporte un peu comme un savon, en ce sens qu'il réduit la tendance de l'huile partiellement oxydés de former des dépôts goudronneux sur une surface chaude [38]. Ils contribuent à suspendre les produits d'oxydation [63]. Pour cette raison, ces additifs contrôlent la rouille, la corrosion et l'accumulation de résine dans le moteur.

Les détergents sont des sels métalliques d'acides organiques. Ils contiennent de fonctionnalités tensio-actives polaires et un groupe lipophile hydrocarboné, avec un nombre approprié d'atomes de carbone pour assurer une bonne solubilité dans l'huile [64]. Les Sulfonates, les phénate, et les carboxylate [65] sont les groupes polaires communs présents dans les molécules de détergent. Les acides utilisés pour la synthèse de ces composés comprennent les acides arylsulfonique (acides alkylbenzènesulfonique et les acides alkyl-naphtalène sulfoniques), les alkylphénols, les acides carboxyliques (acides gras carboxyliques), les acides naphthéniques, les acides alkenylphosphonique et les acides alkenylthiophosphonique [43]. Parfois, un mélange de différents types d'acides est également employé [66]. La réaction de ces acides avec des bases inorganiques, comme les oxydes métalliques, les hydroxydes métalliques et les carbonates de métal, aboutit à la formation de ces sels [65].

Les Acides sulfoniques peuvent provenir de la sulfonation dans le procédé de la production d'huiles blanches par traitement à l'acide sulfurique. La deuxième source d'acide sulfonique utilise le schéma réactionnel suivant: alkylation du benzène par une oligomère de propylène, puis sulfonation de l'alkylbenzène.

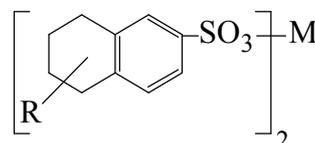
### II.3.5.1. Principaux additifs détergents utilisés dans les huiles moteurs Modernes [60]

- a. **Alkylarylsulfonates de calcium ou de magnésium.** Ils sont fortement détergents, modérément dispersants, et présentent une bonne aptitude à la protection des métaux ferreux contre la rouille, cette propriété étant plus marquée pour les sulfonates de magnésium. On peut distinguer les sulfonates préparés avec des acides sulfoniques naturels de ceux issus d'acides de synthèse:



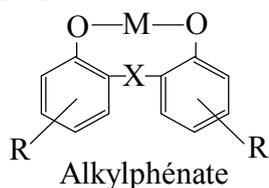
Alkylarylsulfonate  
« de synthèse » basique

R = C<sub>18</sub> à C<sub>24</sub>, M = Mg, Ca ou Ba



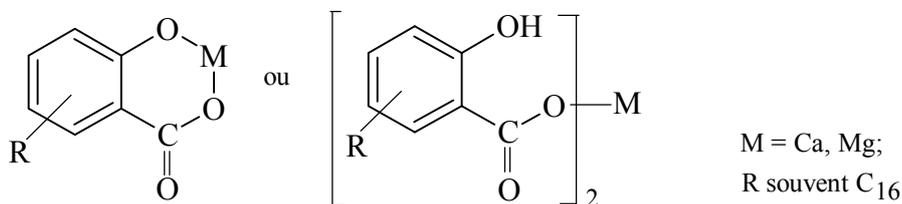
Sulfonate « naturel »

- b. **Alkylphénates de calcium ou de magnésium.** Ils sont obtenus par réaction sur les alkylphénols de calcium ou de magnésium, de soufre ou de chlorure de soufre, ou de formaldéhyde. Ils sont moins détergents que les sulfonates mais possèdent des propriétés antioxydantes non négligeables, surtout dans le cas des Alkylphénates soufrés. En effet, leur structure phénolique leur confère des propriétés de capteurs de radicaux libres tandis que la présence de soufre induit une activité de décomposition des hydroperoxydes responsables de la propagation du processus d'oxydation. Par ailleurs, le soufre apporte des propriétés antiusure non négligeables. Ils ont pour formule :



M = Ca ou Mg X = —S— ; —S—S— ; —CH<sub>2</sub>—  
R = longue chaîne hydrocarbonnée, souvent en C<sub>2</sub>

- c. **Alkylsalicylates de calcium ou de magnésium.** Ils sont obtenus par carboxylation (réaction avec  $\text{CO}_2$ ) des alkylphénols puis neutralisation avec la chaux ou la magnésie. Comme les Alkylphénates, ils sont moins détergents que les Alkylarylsulfonates et possèdent également des propriétés antioxydantes du fait de leur structure phénolique potentielle :



### II.3.6. Additifs dispersants

Les dispersants sont des tensioactifs organiques, la partie hydrocarbonée soluble dans l'huile, elle est constituée de polyisobutylène dont la masse molaire est de l'ordre de 1000 à 2000 g/mole, la partie polaire est de nature succinimide. Ce caractère est responsable de deux comportements : l'adsorption sur les surfaces polaires et l'auto-association dans l'huile pour former des micelles [13]. La figure 6 représente la molécule du dispersant [43].

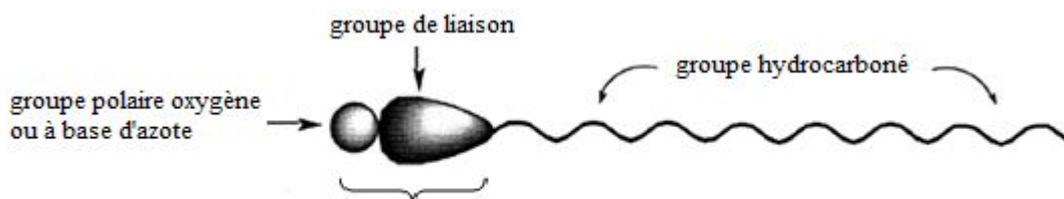
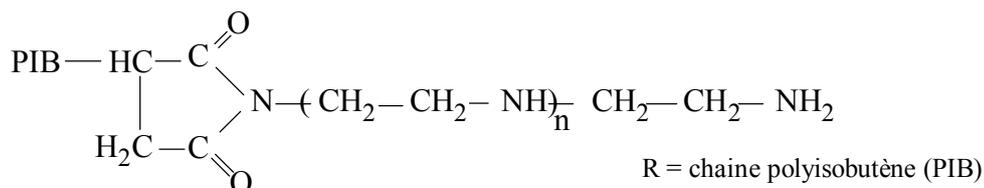


Fig.6: représentation graphique de la molécule de dispersant

Ces additifs sont particulièrement utiles pour les véhicules fonctionnant en milieu urbain (arrêts et démarrages fréquents) pendant lesquels l'oxydation provoque la formation de beaucoup de boues insolubles.

#### II.3.6.1. Principaux additifs dispersants [60]

- a. **Alkénylsuccinimides.** Ils sont en général obtenus par réaction de polyisobutènes sur l'anhydride maléique puis sur une polyalkylènepolyamine (le plus souvent la tétraéthylènepentamine). On peut distinguer :
- ❖ Les **monosuccinimides** très dispersants à froid mais de stabilité thermique limitée (formation de vernis) et susceptibles d'attaquer certains matériaux élastomères de joints, répondent à la formule générale suivante :



- ❖ Les **bis-succinimide** plus stables thermiquement mais un peu moins dispersants que les monosuccinimides, qui sont obtenus en transformant les deux fonctions amine primaire de la polyamine en fonction imides comme indiqué dans la formule :



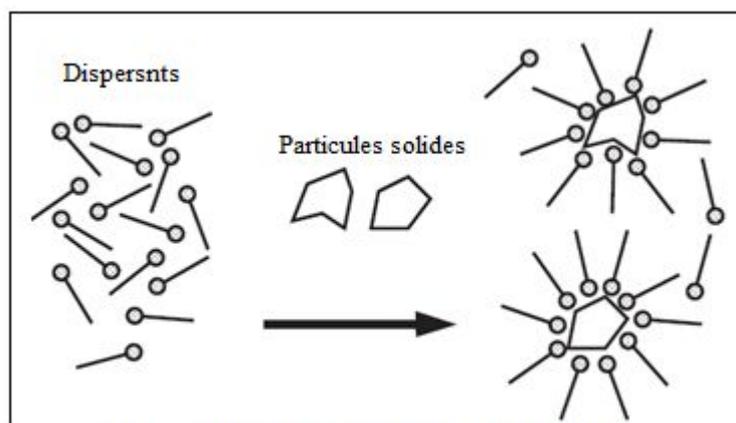


Fig.7 : mécanisme d'action des additifs dispersants

D'une manière générale, les dispersants suspendent les dépôts dans l'huile de plusieurs façons [43,51] :

- Inclure les espèces indésirables polaires dans les micelles.
- L'association avec des particules colloïdales, les empêchant ainsi d'agglomérer et de tomber dans la solution.
- Suspendre les agrégats dans le lubrifiant, si elles se forment.
- Modification des particules de suie afin d'éviter leur agrégation. Le regroupement conduira à l'épaississement de l'huile, un problème typique dans les huiles moteur diesel de poids lourd [68].

Les particules avec les molécules de dispersant associées sont incapables de se fondre en raison soit de facteurs stériques ou des facteurs électrostatiques [69].

### II.3.7. Additifs abaisseurs de point d'écoulement (anticongelants)

Les bases lubrifiantes, bien que soumises au déparaffinage, contiennent encore une part importante de paraffines en particulier, des n-paraffines qui se cristallisent à des températures relativement hautes ( $-6$  à  $-18$  °C). Au-dessous de ces températures connues sous le terme « point de l'écoulement », les huiles sont figées et ne s'écoulent plus.

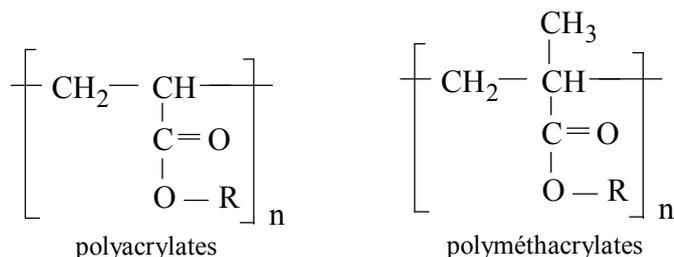
Pour faire abaisser ce point, des additifs appelés abaisseurs de point de l'écoulement ont été ajoutés. Certains polymères à poids moléculaire élevé fonctionnent en inhibant la formation d'une structure cristalline de cire qui empêche toute circulation d'huile à basse température.

À l'exception de polyalkylnaphtalènes, les abaisseurs de point de l'écoulement sont étroitement liés à une série de modificateurs de viscosité. La différence majeure de ces polymères est leur concentration en application et le choix de monomères [70]. Ces produits ont des masses moléculaires comprises entre 2000 et 10000. Ils sont utilisés à très faible dose (0,01 à 0,3% en poids). A ces concentrations le point d'écoulement peut abaisser de 30°C.

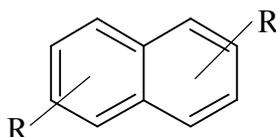
#### II.3.7.1. Principaux additifs anticongelants

- Polymères d'Alkyaromatiques** tel que les produits de condensation de Friedel-Crafts [51] adsorbés sur les cristaux de cire, les empêchant de grandir et d'adhérer les uns aux autres.

- b. **Polyacrylates et polyméthacrylates d'alcools** compris entre C<sub>12</sub> et C<sub>24</sub>, de faibles masses molaires, cocristallisent avec la cire pour empêcher la croissance des cristaux [21].



- c. **Les polyalkylnaphtalènes de formule suivante [48]:** (réaction d'une paraffine chlorée sur le naphthalène)



- d. **Les esters polyalkyphenyl.**

### II.3.7.2. Mécanisme d'action des additifs anticongélants

Le processus de cristallisation des paraffines se fait en trois étapes :

- La germination (ou nucléation) caractérisée par l'empilement des molécules de paraffines orientées parallèlement à leurs axes sous l'influence de forces intermoléculaires supérieures aux interactions solvants-paraffines.
- La croissance des cristaux de paraffines en couches successives.
- L'agglomération de ces couches provoquant la congélation de l'huile.

Ces additifs perturbent le processus de cristallisation des paraffines en limitant la croissance des cristaux, soit en s'adsorbant sur les chaînes alkyles, soit, plus généralement, en empêchant la formation de réseaux intercrystallins en cocristallisant avec les paraffines, ce qui favorise la croissance d'une multiplicité de petits cristaux en épaisseur plutôt qu'en surface. Ils empêchent donc la formation de réseaux structurés de paraffines [51, 60].

### II.3.8. Additifs antiusure

Les additifs antiusures sont utilisés dans de nombreuses huiles de lubrification pour réduire les frottements, l'usure, dans des conditions de lubrification limite, lorsque les films de lubrification ne peuvent pas être maintenues. Comme le film d'huile devient progressivement plus mince en raison de charges croissantes ou de températures, le contact à travers le film d'huile est d'abord fait par l'irrégularité de surface ou aspérités. De ce fait, le frottement augmente et la soudure peut se produire.

Deux catégories d'additifs sont utilisées pour empêcher tout contact métallique, selon la gravité de ces exigences. Les additifs antiusures et les réducteurs de frottement, parfois appelés additifs de lubrification limite, sont des matériaux polaires tels que les huiles d'acides gras, les acides, et les esters. Ce sont des matériaux à longue chaîne qui forment un film adsorbé sur les surfaces métalliques avec les extrémités polaires des molécules attachées au métal et les molécules se projetant plus ou moins normale vers la surface. Le contact est alors entre les extrémités des couches de molécules sur les surfaces opposées. La friction est réduite, et les

surfaces se déplacent plus librement les unes par rapport aux autres. L'usure est réduite dans des conditions douces de glissement, mais sous de sévères conditions, le glissement des couches de molécules diminue jusqu'à disparaître, de sorte que leur effet de réduire l'usure est perdu [21].

Pour les huiles moteurs, les additifs antiusures universellement utilisés sont :

- a. **Les dialkyldithiophosphate de zinc (DDPZn)** précédemment indiqués comme additifs polyfonctionnels, les dithiophosphates métalliques possèdent des performances antiusure qui dépendent très largement de la nature des alcools utilisés pour leur préparation. Les DDPZn issus d'alcools secondaires sont plus efficaces que ceux issus d'alcools primaires (voir figure 8). Les DDPZn sont d'autant plus performants que la longueur des chaînes alkyles est courte quelle que soit la nature primaire ou secondaire des alcools ayant servi à leur fabrication. Dans les huiles moteur, pour assurer à la fois la protection contre l'oxydation et l'usure dans une plage de température aussi large que possible, les formulations associent judicieusement les DDPZn de structures alkyles différentes « DDPZn mixtes ».

D'autres additifs des huiles moteur contribuent aussi à la lutte contre l'usure. Ce sont essentiellement les additifs destinés à réduire le frottement, comme les dérivés du molybdène, les additifs détergents et, à un degré moindre, les additifs dispersants, les additifs améliorants l'IV.

Les produits sans phosphore connaissent un regain d'intérêt à cause de la limitation des teneurs en phosphore imposée par certaines spécifications afin d'éviter l'empoisonnement des pots catalytiques [41].

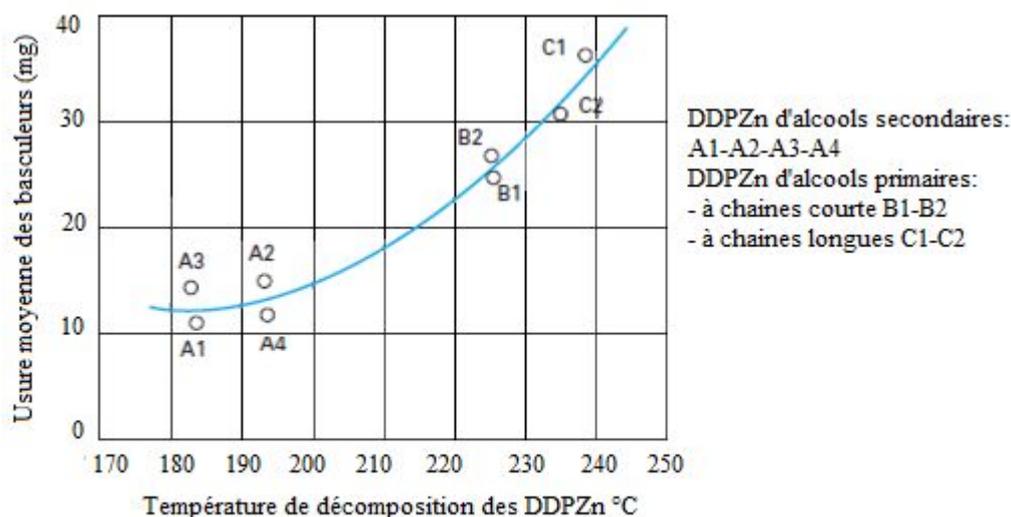


Fig.8 : Influence de la structure des dialkyldithiophosphates de zinc sur l'usure des organes distribution de moteurs [72]

### II.3.9. Additifs extrême-pression (EP)

Lorsque le lubrifiant fonctionne en régime hydrodynamique, le film d'huile est stable et il n'y a pas réellement de problème d'usure. Dans des conditions plus sévères, si les pièces se rapprochent et si le film se rompt, le frottement peut provoquer l'arrachement de métal. Les conditions extrêmes réchauffement peuvent conduire à la soudure des pièces. Les additifs (EP) et antiusure ont pour rôle de créer un lubrifiant solide par réaction avec la surface [13].

Les produits commerciaux sont des composés organiques contenant du chlore, du soufre ou du phosphore. Sous l'effet des fortes températures locales dues à un frottement métal-métal sévère, ils sont décomposés et libèrent du soufre et du chlore à l'état natif. Ces éléments réagissent avec les métaux, le fer en particulier, pour donner des films de sulfures et de chlorures métalliques à faible résistance au cisaillement. Les sulfures sont antifriction et surtout antigrippants et antisoudants jusque vers 800 à 850 °C, tandis que les chlorures, caractérisés par un plus faible coefficient de frottement, résistent jusque vers 600 à 650 °C. On utilise par exemple des produits de réaction du soufre avec des oléfines des dérivés dithiophosphoriques ou des phosphomolybdates. Plusieurs facteurs influencent la formation du film protecteur (le temps, la température, le métal fraîchement formé, etc...).

### **II.3.10. Additifs d'onctuosité**

Les additifs d'onctuosité appartiennent à la grande catégorie des additifs de tribologie qui englobe tous les additifs qui améliorent, soit les propriétés de frottement des lubrifiants, en réduisant les pertes par frottement (réducteurs de frottement), soit la capacité de charge ou résistance à la pression des films de lubrifiant (antiusure et extrême-pression). Ces additifs agissent sur les deux types de propriétés : ils réduisent le coefficient de frottement en régime de lubrification limite et mixte, c'est-à-dire chaque fois qu'il existe des contacts métal-métal entre les aspérités antagonistes des deux surfaces frottantes, et ils contribuent à la lutte contre l'usure adhésive des surfaces. Mais, contrairement à l'action antiusure des additifs de capacité de charges véritables (antiusure et extrême-pression), ils ne sont efficaces que dans un domaine de température limité, ne dépassant guère les 150 °C de température de contact dans les cas les plus favorables. En revanche, ils peuvent résister à des pressions considérables (exemple 3 000 MPa), en déformation plastique des métaux, tant que le film est toujours stable thermiquement [41].

### **II.3.11. Additifs épaississants**

Indépendamment des additifs améliorant l'IV, qui épaississent les huiles à chaud tout en les gardant fluides à froid, il existe des produits utilisés surtout en lubrification industrielle, qui permettent de formuler des lubrifiants de plus forte viscosité que ce que permettent les gammes disponibles d'huiles de base minérales et synthétiques. Ces produits, qu'on peut considérer soit comme des huiles de base très visqueuses, soit comme des additifs épaississants, sont essentiellement des polyisobutènes (PIB) de haute masse molaire (10 000 à 100 000) incorporés, par exemple, aux huiles pour réducteurs industriels de grades ISO élevés (ISO VG 1 000 à 3 200), aux huiles pour cylindres les plus visqueuses. On utilise aussi des esters visqueux comme des esters complexes dont la viscosité peut atteindre 65 mm<sup>2</sup>/s à 100 °C ou, mieux, des esters polymères, obtenus par copolymérisation d'un ester insaturé activé (maléate ou méthacrylate) et d'une  $\alpha$ -oléfine. Ces produits sont disponibles jusqu'à la viscosité de 450 mm<sup>2</sup>/s à 100 °C [60].

### **II.3.12. Additifs réducteurs de frottement**

Désignés en anglais par friction reducers, ils sont destinés à diminuer le coefficient de frottement en régimes de lubrification limite et mixte. Ce sont des composés polaires s'adsorbant sur les surfaces métalliques pour former un film antifriction à faible résistance au cisaillement. Les produits les plus actifs sont les dithiophosphates et dithiocarbamates de molybdène, ou plus

exactement de molybdyle (MoOx) et le triborate de potassium, utilisés à des concentrations variables selon leur nature et l'effet recherché (0,2 à 2 %) [60].

### II.3.13. Emulsionnants

Pour stabiliser une émulsion ou une microémulsion huile dans eau, on fait appel à des composés appelés émulsifiants (émulsionnants). Ces composés se fixent à l'interface du film séparant les deux phases ; leur fixation est une adsorption d'un groupe terminal fortement polarisé. Les substances qui s'adsorbent à l'interface huile-eau possèdent une affinité pour les deux phases : une chaîne hydrocarbonée lipophile et un groupe polaire hydrophile.

Les émulsifiants sont répartis en quatre grandes classes selon le caractère ionique de leur groupe hydrophile (anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères). Ce sont généralement des sulfonates de sodium, des éthanols amines, des sels d'ammonium quaternaires, des acides gras ethoxylés etc... [47]. Ils sont classés selon leur HLB, obtenue par estimation standard de la stabilité de l'émulsion. Dans une émulsion directe huile dans l'eau la HLB est de 12-15, pour l'émulsion inverse l'eau dans l'huile la valeur de la HLB est entre 4 et 6 (huile de base naphthénique).

### II.3.14. Désémulsionnants

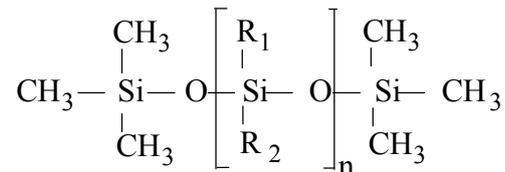
La plupart des huiles industrielles dans les circulations des systèmes requièrent des propriétés de désémulsion bonnes ou excellentes, pour séparer l'eau du lubrifiant. Sans agents désémulsionnants, l'huile peut former des émulsions relativement stables de l'eau dans l'huile [36]. En principe, toutes les substances tensio-actives sont des agents désémulsionnants appropriés. Les premiers types connus sont les sels des métaux alcalineux terreux et des acides organiques sulfoniques, notamment le dinonylnaphthènesulfonates de baryum et de calcium. De nos jours, les polyéthylènes glycols spéciaux et d'autres substances éthoxylées sont avérés être des désémulsionnants hautement efficace, qui font souvent partie des éléments de paquet d'additifs. Etonnamment, la même classe de substances chimiques est utilisée comme agents émulsifiants. Ici, le poids moléculaire, le degré d'éthoxylation et le taux de traitement sont très importants pour garantir les propriétés voulues.

### II.3.15. Additifs antimousse

La mousse des lubrifiants est un effet indésirable qui peut causer une oxydation renforcée par le mélange intensif avec l'air. La présence d'agents tensioactifs (détergents, dispersants, anticorrosion) dans les formules des huiles et la forte agitation en présence de gaz, provoque la formation de mousse. Pour diminuer ce phénomène, une très faible quantité d'additifs antimousse (0,05% à 0,5% en poids) a été ajoutée. Ce sont des produits à base de silicone ou de polymétacrylate d'alkyle de faibles poids moléculaires qui sont insolubles dans l'huile et viennent se concentrer à l'interface liquide-air. Pour être efficaces, ces additifs doivent :

- Etre insolubles, ou à la limite de solubilité, dans le milieu, ce qui conduit à choisir des silicones de masses molaires élevées.
- Avoir une tension superficielle plus faible que celle de l'huile.
- Avoir une grande aptitude à se disperser dans l'huile, pour la stabilité au stockage.

Ils agissent en formant un film insoluble de faible cohésion à l'interface air/huile, empêchant le contact des additifs tensioactifs avec l'air, ce qui provoque la destruction de la mousse. Il est nécessaire d'adapter la nature et la quantité d'additif antimousse à utiliser en fonction de la formulation du lubrifiant à traiter. La quantité est assez critique [37], un excès peut favoriser la formation de mousse et ralentir la vitesse de désaération de l'huile. Les silicones doivent être introduites dans l'huile par l'intermédiaire d'un solvant de type aromatique dans lequel ils sont plus solubles que dans l'huile. Leur efficacité est très diminuée en présence d'esters à pouvoir solvant élevé [60]. La formule des agents antimousse à base de silicone est :



R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont le plus souvent des groupements méthyle (CH<sub>3</sub>) ou trifluoropropyle (CH<sub>2</sub> CH<sub>2</sub> CF<sub>3</sub>) conférant aux produits une forte insolubilité dans les huiles hydrocarbonées.

### II.3.16. Les nanoparticules

De nombreuses sociétés et laboratoires de recherche travaillent aujourd'hui sur l'amélioration des lubrifiants par incorporation de nanoparticules, dont les dimensions sont de l'ordre de quelques milliardièmes de m. Il s'agit de molécules sphériques de diamètres voisins de 90 nm et qui manifestent des qualités antifriction, particulièrement dans le cas de très hautes pressions de contact. Ces additifs adhèrent fortement sur les surfaces, dont ils pénètrent les creux des aspérités en assurant une barrière efficace contre l'oxydation et l'humidité. Ils ne sont pas inflammables et on peut les incorporer dans une large gamme de lubrifiants à base synthétique ou minérale. D'importantes recherches ont lieu actuellement sur l'addition de nanoparticules d'acide borique, en particulier dans les huiles destinées aux moteurs thermiques [3].

### II.3.17. Les colorants

Pour le marketing, l'identification ou à des fins de détection de fuites, certains lubrifiants contiennent des colorants qui sont classés selon l'Indice international de la couleur [72]. La plupart de ces substances sont des matières solides qui sont souvent en suspension dans l'huile minérale ou dissoutes dans des solvants aromatiques pour rendre leur manipulation plus facile. Généralement les colorants azoïques solubles dans l'huile sont utilisés. Certains de ces produits peuvent être supprimés dans un avenir proche, car ils doivent être étiquetés comme des produits potentiellement cancérogènes. Les colorants fluorescents sont généralement utilisés pour détecter des fuites sous la lumière UV si la coloration des lubrifiants n'est pas appréciée.

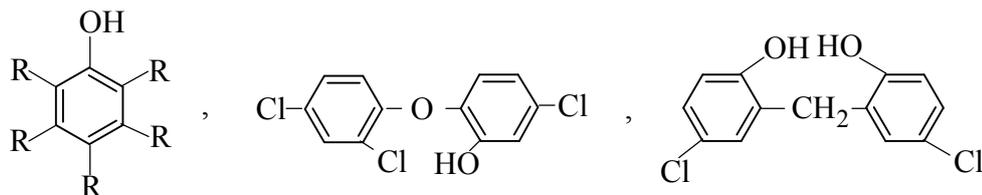
### II.3.18. Les biocides comme additifs pour lubrifiants

Les fluides pour les travaux des métaux fournissent un certain nombre de propriétés fonctionnelles indispensables aux opérations de métallurgie. Conçu comme un liquide réfrigérant et lubrifiant et pour assurer la résistance à la corrosion, la résistance électrochimique, ainsi que la résistance prolongée à la dégradation microbienne, et la biodégradabilité dans l'environnement, les fluides pour ces travaux, doivent également être sans danger pour l'homme. L'échec d'un

fluide pour exécuter l'une de ces exigences peut entraîner des complications d'ordre opérationnel, de fermetures de processus, et les questions de qualité des produits [43]. L'une des complications les plus fréquentes et contrôlable est la dégradation microbienne.

Deux catégories pour les biocides existent: les bactéricides et les fongicides. Certains biocides possèdent les deux propriétés à la fois. Il est courant d'utiliser à la fois un bactéricide et un fongicide afin de préserver un fluide. Les nombreux biocides utilisables dans les lubrifiants aqueux sont [60] :

a. **Dérivés du phénol** (ou phénols substitués) ceux qui répondant aux formules suivantes:



R= H, chaîne hydrocarbonée  
ou halogène (Cl, Br...)

b. **Libérateurs de formol** par hydrolyse lente présentés dans le tableau n°8 :

Tableau N° 8 : Corps libérateurs de formol

Acétal	$\begin{array}{c} \text{OR} \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \\ \diagdown \\ \text{OR} \end{array} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} + 2\text{ROH}$
tris-hydroxyméthylnitrométhane	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_2-\text{NO}_2$
N-hydroxyméthylchloroacétamide	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{OH}$
dérivés de la triazine	
benzylhémiformal	

c. **Sels d'ammonium quaternaire.**

d. **Hétérocycles divers substitués**, on trouve les dérivés de la thiazoline, les dérivés d'oxazolines, les dérivés de la morpholine, le sel de sodium de la pyridinethiol-N-oxyde, le 6-acétoxy, 2-4-diméthyl-*m*-dioxane, le  $\beta$ -bromo- $\beta$ -nitrostyrène.

## *Chpitre III*

---

# *Oxydation des huiles lubrifiantes*

---

### III.1. Introduction

Les réactions d'oxydation jouent un rôle très important dans la chimie organique [73,74]. Dans les systèmes de lubrification ces réactions sont considérées comme l'un des principaux facteurs de la dégradation du lubrifiant.

L'oxydation en phase liquide des hydrocarbures se caractérise par [5]:

- La période d'induction durant laquelle les hydrocarbures ne s'oxydent pratiquement pas et qui est d'autant plus courte que la température est élevée.
- Le caractère autocatalytique du phénomène lorsque la réaction d'oxydation est amorcée.
- La sensibilité à certaines substances à l'état de traces (métaux, additifs) [75].

L'oxydation des huiles lubrifiantes conduit à une série de modifications chimiques ou physiques qui peuvent être résumées en [76, 77, 78, 79]:

- Noircissement de l'huile (odeur acre).
- Augmentation de la viscosité.
- Augmentation de l'acidité de l'huile (corrosion et usure des surfaces métalliques).
- Formation des boues, des vernis et des résines insolubles qui forment des dépôts.

Plusieurs Facteurs influencent l'oxydation des huiles moteurs, on peut citer: le type de l'huile (conditions du raffinage et l'origine des pétroles bruts), la présence des antioxydants (naturels ou non), la température et l'oxygène (conditions de conduite), la présence du catalyseur (conception du moteur) [19] et les produits de combustion du carburant.

A cause du phénomène d'oxydation, une grande quantité de produits oxygénés intermédiaires ou finaux se forme (peroxydes, hydroperoxydes, alcools, composés carbonylés « acides et esters », ainsi que l'eau.

### III.2 Mécanisme d'oxydation

L'oxydation des huiles lubrifiantes est une réaction radicalaire en chaîne [80]. Elle comprend deux phases en fonction de la température [81]:

1. Oxydation des hydrocarbures à basse température 30°C – 120°C.
2. Oxydation des hydrocarbures à haute température > 120°C.

#### III. 2.1. Oxydation des hydrocarbures à basse température 30°C-120°C

Cette première phase d'oxydation a quatre étapes « l'induction de la réaction en chaîne, la propagation, la ramification et puis la terminaison ».

L'accélération de l'oxydation des hydrocarbures d'une manière indépendante des paramètres extérieurs est appelée auto-oxydation.

La phase initiale est caractérisée par une réaction lente avec l'oxygène. La dégradation est motivée par une réaction autocatalytique décrite par le mécanisme établi par des radicaux libres [82, 83].

### III.2.1.1. Initiation de la réaction

C'est l'étape de la production des radicaux libres. Elle peut se produire de plusieurs façons : soit par décomposition thermique d'hydrocarbures [84,85], de faibles liaisons C-H (La facilité de la rupture d'une liaison homolytique RH pour former deux radicaux est déterminée par la force de la liaison C-H et résultant de la stabilité du radical), soit par réaction avec l'oxygène gazeux ou par oxydation catalytique des hydrocarbures (par la présence d'ions métalliques) [86].

Dans des conditions normales, c'est à dire une température modérée et une pression partielle d'oxygène supérieure à 50 torr, la première étape est un processus catalysé par des traces d'ions de métaux de transition, selon (3.1) [87].



R désigne un radical alkyle à longue chaîne, M est un catalyseur qui est un métal de transition tel que le Co, le Fe, le V, le Cr, le Cu ou le Mn et le n est sa valence [88].

Cette étape est très lente, la constante de vitesse  $k_1 = 10^{-9}-10^{-10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [89,90]. Le site de l'attaque de l'oxygène est déterminé par la force de la liaison C-H, et la réactivité de l'arrachement d'hydrogène augmente dans l'ordre  $\text{RCH}_2\text{-H} < \text{R}_2\text{CH-H} < \text{R}_3\text{C-H} < \text{RCH}=\text{CH(R)HC-H} < \text{C}_6\text{H}_5(\text{R})\text{HC-H}$ , donc, l'oxydation de n-paraffine commence généralement par l'arrachement d'un hydrogène à l'atome de carbone en position  $\alpha$  du groupe CH.

### III.2.1.2. Propagation de la réaction

Des hydroperoxydes et de nouveaux radicaux libres se forment dans cette étape.

Une fois un radical alkyle formé, celui-ci réagit de façon irréversible avec l'oxygène pour former un radical alkyle peroxyde instable [86]. La réaction (3.2), qui est extrêmement rapide,  $k_2 = 10^7-10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  et a une très faible énergie d'activation ( $K_2$  est indépendant de la température).



La vitesse de la réaction des radicaux avec l'oxygène dépend du type de substituant liés à l'atome de carbone [80], elle augmente dans l'ordre  $\text{H}_3\text{C}^\bullet < \text{C}_6\text{H}_5(\text{R})\text{CH}^\bullet < \text{RCH}=\text{CH(R)CH}^\bullet < \text{R}_2\text{CH}^\bullet < \text{R}_3\text{C}^\bullet$ . Par exemple, un radical alkyle tertiaire réagit 10 fois plus rapide avec l'oxygène qu'un radical méthyle. De même cette différence de réactivité explique pourquoi les isoparaffines sont oxydés plus vite que les n-paraffines.

La deuxième étape de la propagation est l'arrachement d'hydrogène d'une molécule d'hydrocarbure par un radical peroxyde pour former un hydroperoxyde et un autre radical alkyle, selon (3.3) :

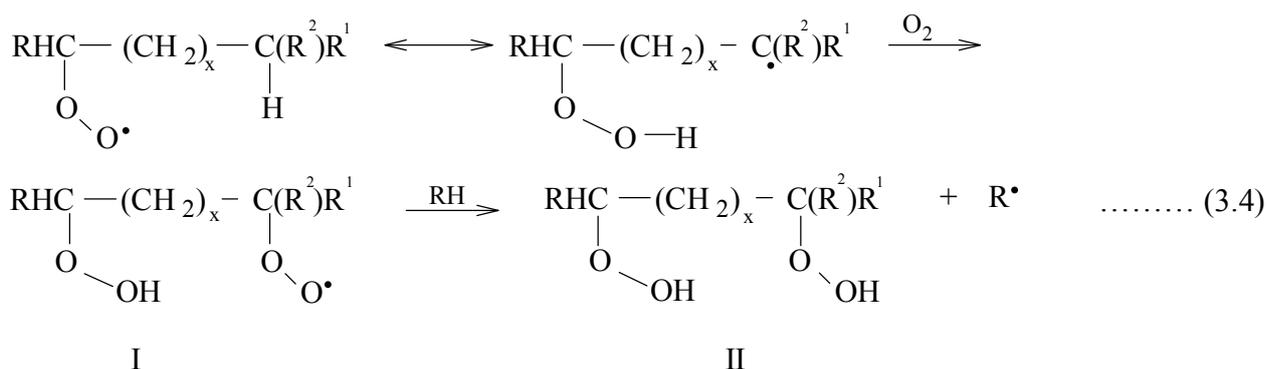


Le radical alkyle peut de nouveau réagir avec l'oxygène selon la réaction (3.2).

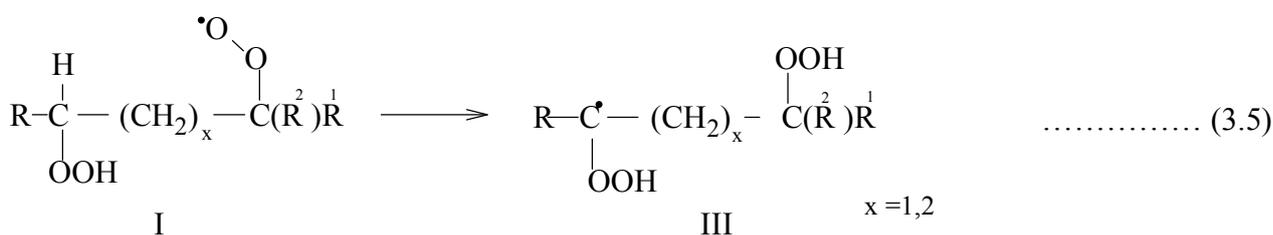
La vitesse de la réaction (3.3) est lente,  $K_3 = 10^{-1}-10^{-5} \text{ l mol}^{-1}\text{s}^{-1}$  à  $30^\circ \text{C}$ , dépendant du type d'hydrocarbure, en comparaison avec la réaction (3.2), et est donc l'étape déterminante de vitesse de propagation en chaîne. En raison de leur faible réactivité, les radicaux peroxyde sont présents en une concentration relativement élevée dans le système en comparaison avec d'autres radicaux.

Étant donné que les radicaux peroxydes possèdent une faible énergie, ils réagissent de façon sélective et arrachent les atomes d'hydrogènes tertiaires de préférence des atomes d'hydrogène secondaires et primaires avec des taux relatifs de 1:30:300 pour le CH primaire, CH secondaire et CH tertiaire [91]. Leur réactivité est également influencée par les effets stériques. Les radicaux peroxydes primaires et secondaires montrent une réactivité de trois à cinq fois plus élevés que les radicaux peroxydes tertiaires [92].

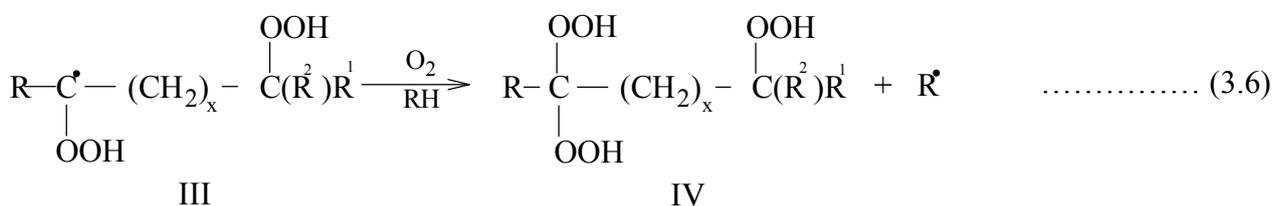
Une voie plus favorable de l'arrachement d'hydrogène par un radical peroxyde [93, 94,95] se fait par une propagation intermoléculaires décrites dans la réaction (3.4), où x est égal à 1 ou 2,  $R^1$  est un groupe alkyle terminal et  $R^2$  est un hydrogène ou un groupe alkyle.



Le radical hydroperoxyde-peroxyde (I) réagit avec les hydrocarbures (arrachement d'un hydrogène), formant ainsi un alkyle dihydroperoxyde (II) et un radical alkyle qui va de nouveau initier la réaction. Le radical (I) peut également réagir selon la réaction (3.5):



Le radical alkyle dihydroperoxyde (III) peut réagir avec l'oxygène, suivie par l'arrachement d'hydrogène pour produire un alkyle trihydroperoxyde (IV) et un radical alkyle, suivant la réaction (3.6):



L'apparition de cette réaction intramoléculaire conduit à une augmentation du taux de formation d'hydroperoxyde, qui se traduit par un renforcement de la dégradation autocatalytique des hydrocarbures.

### III.2.1.3. Branchement de la chaîne

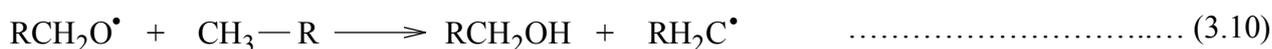
Dans cette étape, les hydroperoxydes se décomposent en formant des alcools et des composés carbonylés [96].

Au cours de l'oxydation, différents types d'hydroperoxydes sont générés. A faible concentration, ils peuvent être décomposés pour donner un radical alkoxy et un autre hydroxyle, et là, l'étape de branchement de chaînes commence, (3.7):

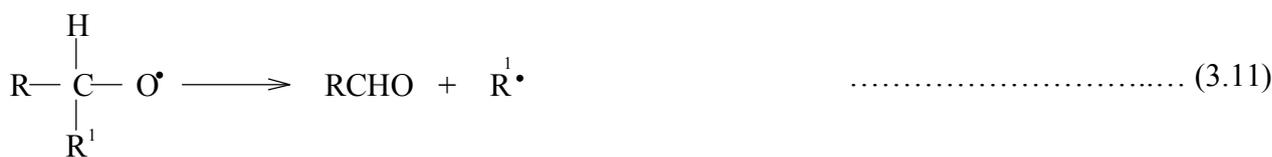


Cette réaction a une énergie d'activation importante et n'est significative qu'à des températures supérieures à 150 ° C [43], par conséquent, elle joue un rôle important à plus haute température ou dans des conditions catalysées.

Une fois formés, les radicaux hydroxyles et en particulier le radical alkoxy primaire sont si actifs qu'ils arrachent les atomes d'hydrogène dans des réactions non sélectives, formant des alcools, de l'eau et de nouveaux radicaux libres, (3.8- 3.10):



Les radicaux alkoxy secondaires et tertiaires préfèrent former des aldéhydes, et des cétones suivant les réactions (3.11), (3.12) respectivement:



À des concentrations plus élevées, c'est à dire à un stade avancé de l'oxydation, les hydroperoxydes peuvent réagir via un mécanisme bimoléculaire selon (3.13):



En conséquence de l'accumulation des hydroperoxydes et leur décomposition ultérieure, la concentration des radicaux libres (très réactifs) initiant de nouvelles chaînes augmente.

Le temps entre le début de l'oxydation et la phase autocatalytique est appelé « période d'induction ». La relation entre l'accumulation des hydroperoxydes et la consommation d'oxygène est présentée dans la Figure 9. Comme on peut le constater, au cours de la période d'induction, les hydroperoxydes sont accumulés, après cette période, l'oxydation devient autocatalytique [81].

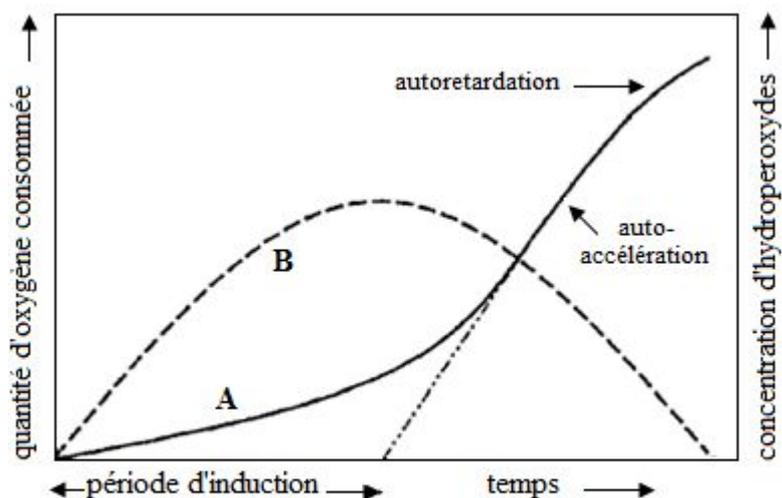
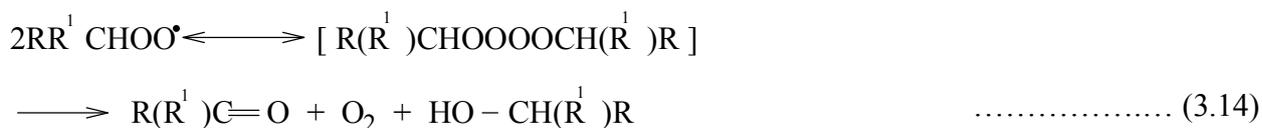


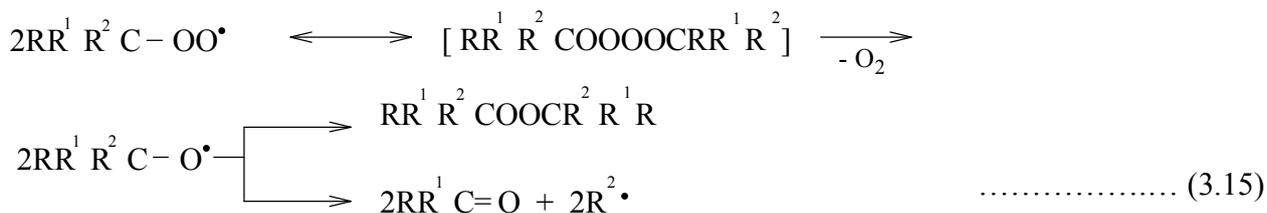
Fig. 9 : La relation entre l'accumulation des hydroperoxydes et la consommation d'oxygène en fonction du temps: A= quantité d'oxygène consommée, B= concentration d'hydroperoxydes.

### III.2.1.4. Terminaison de la réaction

A un stade avancé, l'auto-oxydation est suivie d'une étape d'autoretardation avant que les hydrocarbures soient complètement consommés. Cette terminaison peut être effectuée par la combinaison des radicaux tels que les radicaux peroxydes pour produire des cétones et des alcools, selon (3.14):



Dans cet exemple, les radicaux peroxydes primaires et secondaires forment des intermédiaires. En revanche, le radical peroxyde tertiaire peut, soit se combiner pour donner les Di-tert peroxydes d'alkyle ou subir une réaction de décomposition conduisant à des cétones et des radicaux alkyle, suivant la réaction (3.15):



Si la concentration en oxygène en phase liquide est limitée, pour une pression partielle d'oxygène inférieure à 50 torr, deux autres façons de la recombinaison des radicaux résultent selon les réactions (3.16) et (3.17):



En résumé, l'oxydation non catalytique des hydrocarbures à des températures allant jusqu'à 120 ° C, conduit à la formation d'alkyl hydroperoxydes ROOH, de dialkyl peroxydes ROOR, d'alcools ROH, d'aldéhydes RCHO, et à des cétones RR<sup>1</sup>C = O. En outre, la décomposition d'une dihydroperoxyde (II) de la réaction (4.4) conduit aux dicétones RCO (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>COR<sup>1</sup> et ainsi de suite.

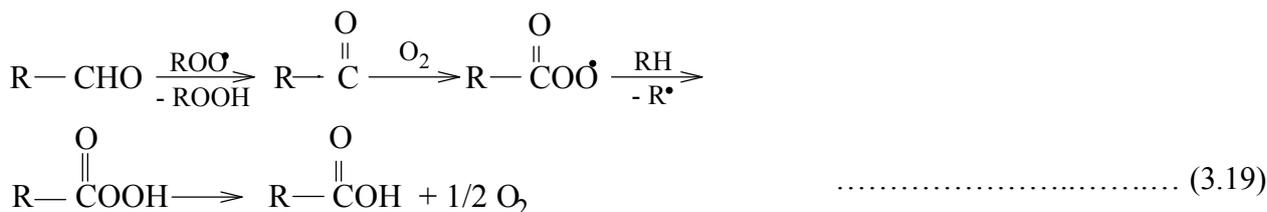
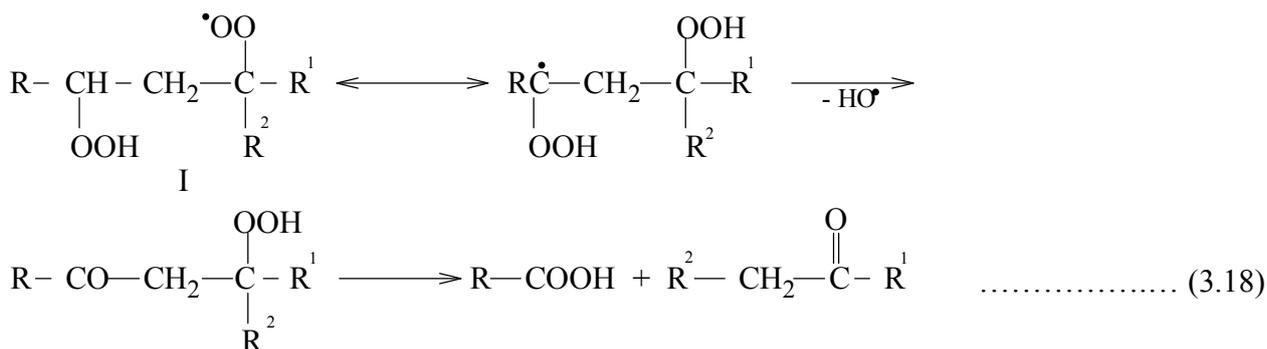
### III.2.2. Oxydation des hydrocarbures à haute température >120°C

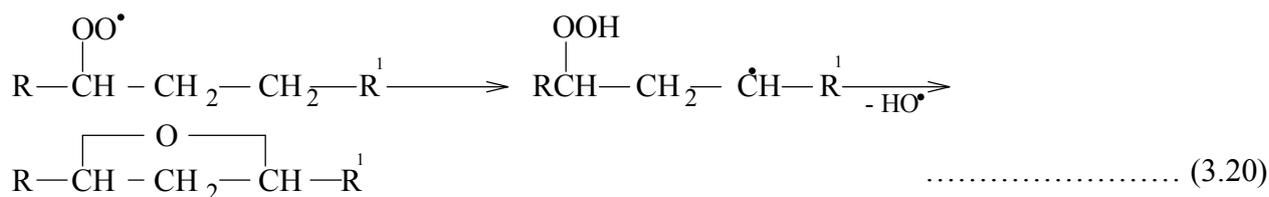
Au dessus de 120 ° C, le processus de dégradation s'effectue en deux phases d'oxydation, primaire et secondaire.

#### III.2.2.1. Phase primaire d'oxydation

Dans cette phase, les étapes d'initiation et de propagation sont les mêmes que celles décrites précédemment, mais la sélectivité est réduite alors que la vitesse de réaction augmente. A hautes températures, la décomposition des hydroperoxydes joue un rôle plus important.

Les Acides carboxyliques (RCOOH), (3.18) et (3.19), représentent les principaux produits dans ces conditions de l'oxydation. Dans une étape ultérieure, ils peuvent réagir avec des alcools R<sup>1</sup>OH, (3.10) et (3.14), pour former des esters RCOOR<sup>1</sup>. En outre, lorsque le taux d'oxydation est limité par la diffusion, des éthers sont formés, (3.20):



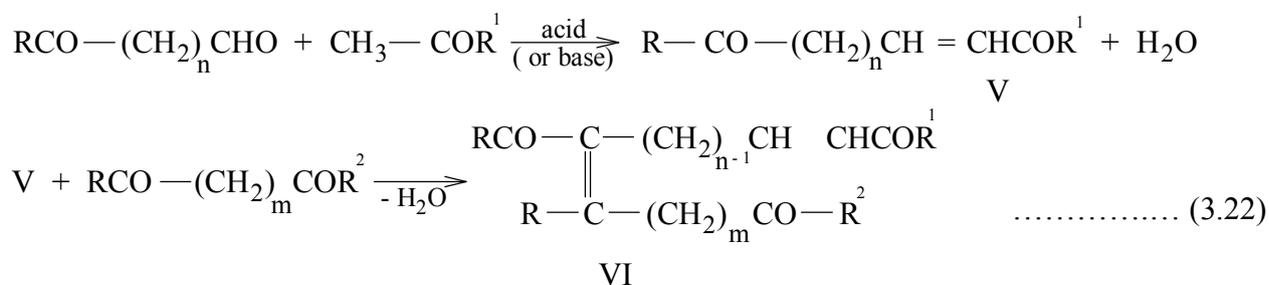


La fin de la réaction se détermine d'après les radicaux peroxydes primaires et secondaires (3.14), mais à des températures > 120°C, ces radicaux réagissent de façon à former des radicaux alkoxydes primaires et secondaires (3.21) [91]. Ces radicaux contribuent de nouveau à la formation de produits (3.10) et (3.11).

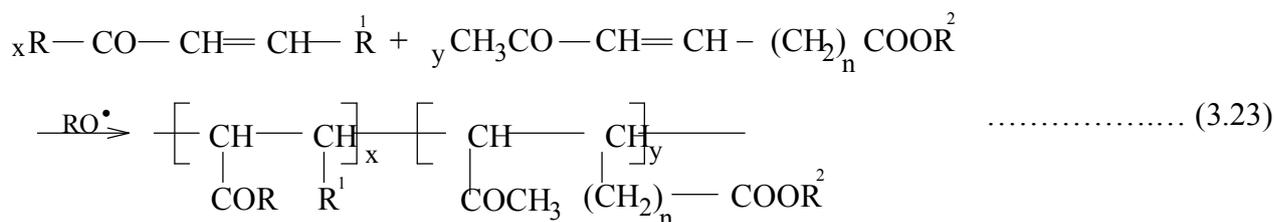


**III.2.2.2. Phase secondaire d'oxydation**

A des températures plus élevées, la viscosité du milieu augmente suite à la polycondensation des produits oxygénés bifonctionnels, formés dans la phase d'oxydation primaire. En outre, les réactions de polycondensation et de polymérisation de ces molécules à haut poids moléculaire, forment des produits qui sont insolubles dans les hydrocarbures. Le précipité résultant est appelé boues. Sur les surfaces métalliques, des vernis sont formés [97]. La réaction de polycondensation conduisant à des molécules à haut poids moléculaire peut être décrite comme suit : tout d'abord, les aldéhydes ou les cétones, formées dans la phase d'oxydation primaire, se combinent avec un acide ou une base pour former des aldéhydes ou des cétones non saturés, (3.22):



Lorsque la réaction est contrôlée par la diffusion en raison de l'augmentation de la viscosité de l'huile, les radicaux alkoxydes peuvent initier la polymérisation des produits de polycondensation. Cela conduit à la formation des boues, des dépôts et des molécules à haut poids moléculaires, qui sont solubles dans l'huile, ce qui contribue à l'augmentation de la viscosité. Ce processus peut être décrit en tant que copolymérisation de deux espèces différentes de polycondensation (3.23).



Dans des conditions de haute température, il y a toujours la possibilité de dissociation thermique d'une chaîne hydrocarbonée, en particulier lorsque la disponibilité de l'oxygène est limité par diffusion (3.24):



Cette réaction conduit à des molécules non saturées avec des bas poids moléculaire et une volatilité plus élevée [48].

Le modèle d'oxydation à haute température est décrit dans la Figure 10 [98 ,99]:

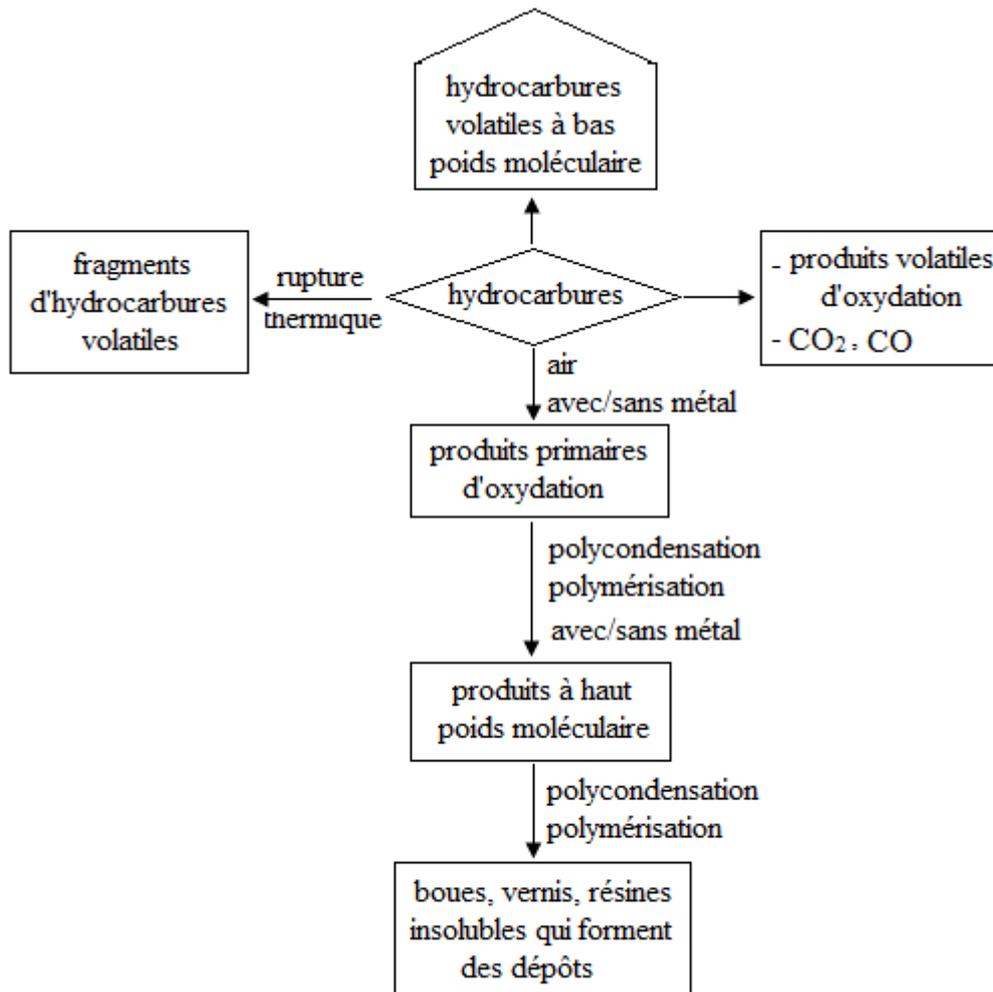


Fig. 10: modèle de la dégradation du lubrifiant sous haute température

### III.3 Réaction catalysée par les métaux

L'huile lubrifiante en service est polluée par des métaux présents dans les organes à lubrifier (par exemple, le cuivre et le fer). De graves inconvénients résultent de cette pollution. Les ions métalliques sont capables de catalyser l'étape d'initiation, ainsi que la décomposition de l'hydroperoxyde dans l'étape du branchement de chaîne [100], qui se produit à des températures ~150°C. Les ions de métaux de transition avec deux états de valence comme le Fe<sup>2+/3+</sup>, le Pb<sup>2+/4+</sup> et le Cu<sup>1+/2+</sup>, réduisent l'énergie d'activation de ce processus. Ces ions doivent être présents comme des sels métalliques dissous, sinon ils ne peuvent pas avoir une activité

catalytique [101]. Par conséquent, la décomposition des hydroperoxydes est accélérée à des températures beaucoup plus basses, par de faibles concentrations (0.1-50 ppm) de ces métaux, (3.25), (3.26) et (3.27):



L'étape de branchement de la chaîne sous l'influence d'un catalyseur à une température donnée, se manifeste plus rapidement en comparaison avec celle en l'absence de catalyseur. La conséquence est un taux élevé de formation des hydroperoxydes (et donc l'oxydation).

La formation de savon illustrée ci dessous avec le fer comme étant un métal de surface, découle de l'attaque de la surface métallique par des radicaux alkyles peroxydes et les alkyles hydroperoxydes. Ce processus peut être appelé « l'usure corrosive » [102,103], où le FeO réagit encore avec des acides organiques et forme les savons de fer, (3.28), (3. 29) et (3. 30).



L'activité catalytique de cuivre et de fer peut être résumée comme suit [104,105]:

- En présence de fer, les savons de cuivre peuvent retarder l'oxydation ainsi que la réaction de polycondensation / polymérisation à partir d'un niveau de concentration de 200 ppm. Dans des systèmes contenant des ions de fer, les sels organocuivrés se comportent comme des pro-oxydant. Toutefois, à partir de 1000 ppm et plus, ils peuvent se comporter comme des antioxydants efficaces.
- Les savons de fer accélèrent l'oxydation et la réaction de polycondensation/ polymérisation avec l'augmentation de la concentration.

Outre l'oxydation, les oxydes d'azotes « NO<sub>x</sub> = NO<sub>2</sub> + NO » jouent un rôle dans la dégradation des huiles lubrifiantes dans les moteurs à combustion interne. Les réactions d'oxyde d'azote avec les hydrocarbures contribuent à la formation de vernis et de boues noires, donc à l'épaississement de l'huile.

Les oxydes d'azotes formés durant la combustion, réagissent sur les produits intermédiaires de l'oxydation « hydrocarbures, radicaux libres et les hydroperoxydes » pour donner des produits néfastes et surtout corrosifs [106]. Ils agissent aussi comme des initiateurs de radicaux libres [107].

# *Chapitre IV*

---

## *Les additifs antioxydants*

---

## IV.1. Introduction

Bien avant que le mécanisme de l'oxydation des hydrocarbures a été soigneusement examiné, les chercheurs ont fini par comprendre que quelques huiles assurent une plus grande résistance à l'oxydation que d'autres. Par exemple, les huiles paraffiniques ont généralement une plus grande stabilité à l'oxydation que les huiles naphthéniques [108]. La différence a finalement été identifiée par la présence des antioxydants naturels, qui variaient selon les sources des pétroles bruts ou des techniques de raffinage [109].

Dans un moteur à essence ou diesel, le carter est considéré comme un réacteur d'oxydation des hydrocarbures (conditions d'oxydation tel que l'air et la chaleur) [110]. Cette réaction produit en premier lieu des composés oxygénés solubles de masse molaire entre 500 et 3000, qui augmentent la viscosité de l'huile, puis se polymérisent, se précipitent et forment des dépôts. D'autre part, elle provoque la formation d'aldéhydes, d'acides organiques de faible masse qui sont très corrosifs vis-à-vis des métaux, des substances résineuses, de vernis, des matières carbonées et du coke.

La quantité d'huile lubrifiante qui se perd dans les réactions d'oxydation est faible. Toutefois, les produits d'oxydation de l'huile forment des boues et des sous-produits corrosifs dans la mesure où l'huile doit être remplacé ou purifiée.

Des additifs appelés « antioxydants ou inhibiteurs d'oxydation » ont été incorporés dans l'huile pour la protéger contre toute attaque d'oxydation, et donc augmenter sa durée d'utilisation. Ils ont été apparus il ya plus de cent ans, d'excellentes critiques des aspects pratiques d'utilisation d'antioxydant sont données par Lundberg [111] et Scott [112]. Les progrès pour la compréhension du rôle des antioxydants se sont effectués parallèlement à la compréhension de la cinétique d'oxydation, la première intuition dans les mécanismes d'antioxydant s'est produite à peu près à l'époque où le caractère radicalaire en chaîne de l'oxydation du benzaldéhyde a été défini.

Les antioxydants sont généralement ajoutés à l'huile en très petites quantités à une concentration d'environ 1% en poids.

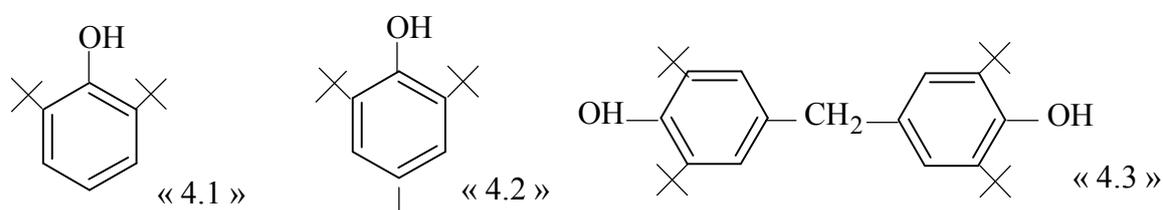
## IV.2. Additifs antioxydants

L'oxydation des huiles lubrifiantes est de nature radicalaire, et les additifs antioxydants ont pour rôle de ralentir et si possible de supprimer ce phénomène [113].

Les antioxydants couvrent une large gamme de produits chimiques [114]. Les principales classes d'antioxydants organiques et organométalliques solubles dans l'huile sont des types suivants: les composés phénoliques, les amines aromatiques, les composés du soufre, les composés du phosphore, les composés du soufre et du phosphore, les sels organométalliques, les composés organiques à base de zinc, les composés organiques à base de cuivre et les composés organiques à base de molybdène.

### IV.2.1. Les dérivés des phénols

Ce sont des dérivés des phénols, en anglais on les appelle « Hindered phenolics », ce qui veut dire stériquement encombrés. Ces composés sont considérés comme les antioxydants les plus efficaces qui agissent comme piègeurs de radicaux libres, et ils sont utilisés dans de nombreuses applications. Ce sont généralement les phénols substitués en positions 2 et 6 avec des groupes d'alkyle tertiaires. Le substituant le plus courant est le groupe de butyle tertiaire. Les dérivés les plus simples sont le 2,6-di-tert-butylphénol « 4.1 » et le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol (désigné dans la pratique, dibutylparacrésol DBPC) « 4.2 ». L'avantage des phénols polycycliques tels que le 4,4'-méthylène bis (2,6-di-tert-butylphénol) « 4.3 » ou les types à haute masse moléculaire, est la volatilité réduite, qui fait que ces produits sont adaptés pour des applications à haute température. Les antioxydants phénoliques peuvent former des sous-produits de dégradation (par exemple, les quinones) aux couleurs intenses jaune ou rouge [36].

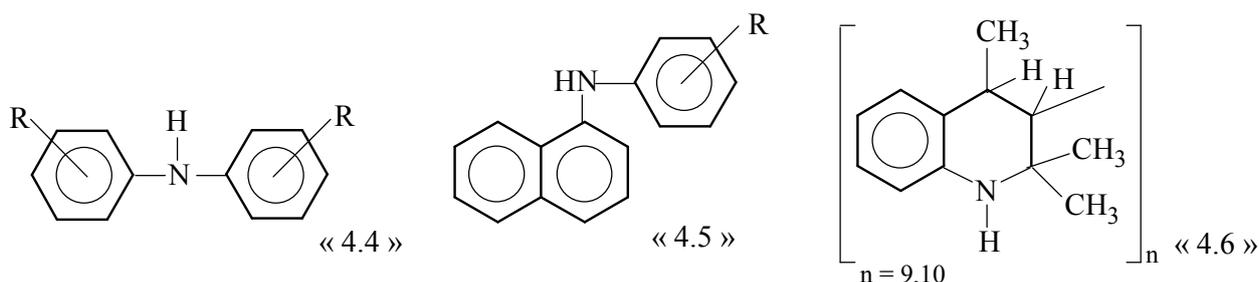


Remarque :

- Le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol est très utilisé dans les huiles turbines, les fluides hydrauliques, les huiles de circulation de machines-outils, les graisses, etc..., chaque fois que la température d'emploi n'est pas trop élevée car il se volatilise à haute température.
- Le 4,4'-méthylène bis (2,6-di-tert-butylphénol), beaucoup plus stable à la température, est utilisé dans les huiles pour turbines à gaz, les fluides hydrauliques et les huiles machines fonctionnant dans des conditions thermiques sévères, ainsi que dans des huiles moteurs, en association avec des dithiophosphates de zinc. Il se présente sous forme solide et est peu soluble dans les huiles de base à faible pouvoir solvant (limite de solubilité %) [41].

### IV.2.2. Les amines aromatiques

Les amines aromatiques secondaires représentent une autre classe importante d'antioxydants qui agissent comme inhibiteurs de radicaux [115]. Ce sont généralement les diphenylamines alkylées « 4.4 », le N-phényl-1-naphtylamine « 4.5 » et les polymères 2,2,4-triméthyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline « 4.6 ». En raison de sa faible solubilité dans l'huile minérale ce dernier est couramment utilisé dans les graisses et lubrifiants polaires.

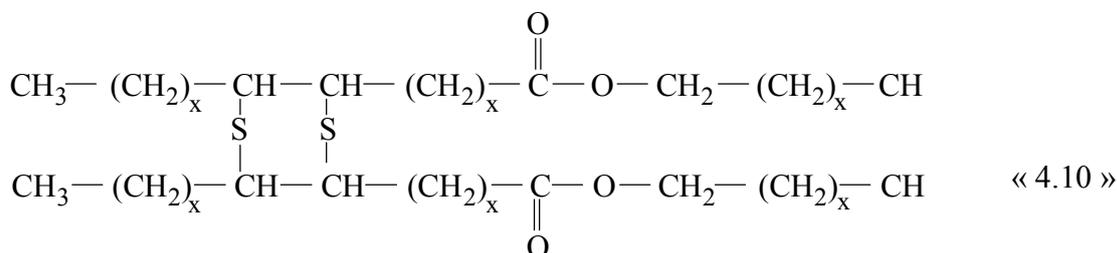
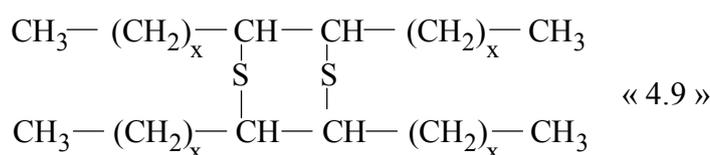
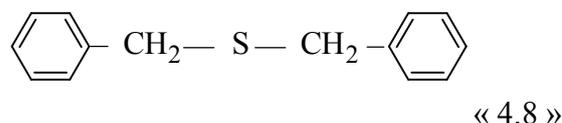
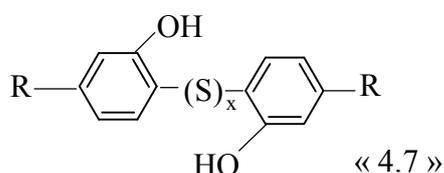


A des températures modérément élevées (<120 ° C), une molécule de diphénylamine peut éliminer quatre radicaux peroxydes alors qu'un mono phénol ne peut récupérer que deux radicaux peroxydes. Sous haute température, il aurait pu être démontré que les antioxydants aminés sont encore plus supérieurs à leurs homologues phénoliques [80]. Les antioxydants aminés, d'autre part, tendent à former des sous produits de dégradation fortement colorés et sombres, ce qui provoque le noircissement des huiles, même après usage relativement court. Ils ont également tendance à former des boues que les antioxydants phénoliques [116].

### IV.2.3. Les composés organosoufrés

L'utilisation du soufre comme inhibiteur d'oxydation des huiles lubrifiantes remonte aux années 1800. L'une des premières inventions, décrite dans la littérature, est le chauffage d'une huile minérale avec du soufre élémentaire pour produire une huile stable à l'oxydation. Toutefois, l'inconvénient majeur de cette approche est la corrosivité élevée de l'huile sulfurée vers le cuivre [43].

Les sulfures aromatiques et aliphatiques représentent une autre classe d'additifs utilisés comme inhibiteurs d'oxydation et de corrosion. Quelques exemples sont le dibenzyl sulfure, le sulfure de dicétyle. Des composés plus complexes du même type sont les sulfures alkyl phénol. On trouve aussi les dialkylsulfures, les diarylsulfures, les polysulfures, les thiols, les dérivés du thiophène, les composés hétérocycliques de soufre et de l'azote comme le 2-mercaptobenzimidazole et autres. Plusieurs structures des composés soufrés sont illustrées ci-après [36].

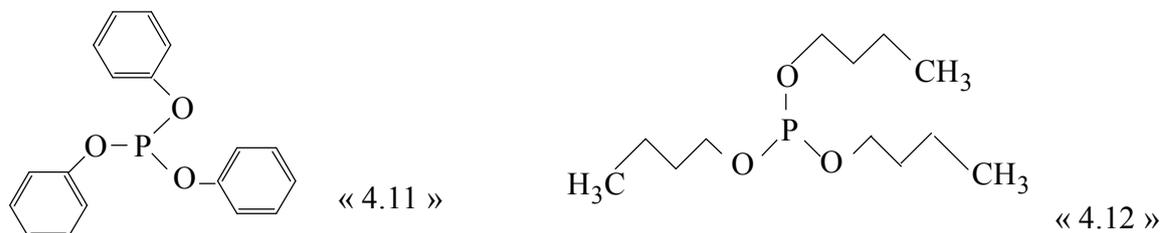


### IV.2.4. Les composés organophosphorés

La bonne performance du phosphore comme un inhibiteur d'oxydation des huiles a été identifié au début de la science de lubrification. L'utilisation de phosphore élémentaire pour réduire la formation de boues dans les huiles a été décrite [117]. Toutefois, le phosphore élémentaire, comme le soufre élémentaire, peut avoir des effets secondaires corrosifs pour de

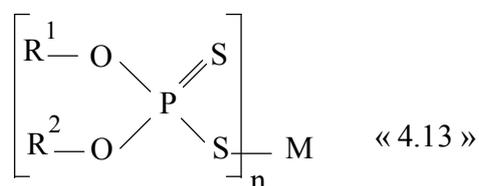
nombreux métaux non-ferreux et alliages, de sorte qu'il est rarement intégré dans les huiles sous cette forme, plutôt les composés organiques du phosphore solubles dans l'huile sont préférés.

Les plus connus dans cette famille sont les triaryles phosphites (tel que le triphényle phosphite « 4.11 ») et les trialkyles phosphites (tel que le tributyle phosphite « 4.12 »). Ils sont classés comme des destructeurs de peroxydes.



#### IV.2.5. Les composés du soufre et du phosphore

Ce sont généralement des dithiophosphates métalliques (DTPM) de formule « 4.13 » :



M est fréquemment du zinc mais peut aussi être un oxysulfure de molybdène ou thiomolybdyle  $Mo_2O_xS_y$ ,  $n = 2$ , ou plus rarement de l'antimoine Sb ( $n = 3$ ).

Les chaînes hydrocarbonées  $R^1$  et  $R^2$  peuvent être identiques dans les dithiophosphates simples, ou différentes dans les dithiophosphates mixtes. Ce sont soit des groupements alkyles issus d'alcools primaires ou secondaires possédant 3 à 12 atomes de carbone (dialkyldithiophosphates métalliques), soit des groupements alkyl aryles issus d'alkylphénols, possédant 15 ou 18 atomes de carbone (diaryldithiophosphates métalliques ou dithiophosphates aromatiques) [41].

Les propriétés antioxydantes, antiusure, la stabilité thermique, la solubilité dans les huiles de base et la résistance à l'hydrolyse de ces produits dépendent très largement de la nature des alcools ou des alkylphénols utilisés pour leur fabrication, comme indiqué dans la figure 11 pour les dithiophosphates de zinc.

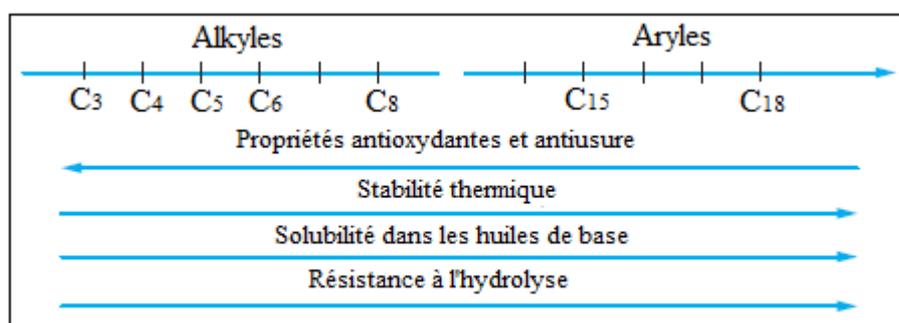


Fig. 11: variation des propriétés avec la structure chimique des DDPZn

Remarque : L'hydrolyse des dithiophosphates de zinc donne naissance à de l'acide dithiophosphorique également corrosif et à de l'oxyde de zinc qui va précipiter et qui risque de colmater les filtres.

Ainsi les meilleurs antioxydants et antiusure sont les DDPZn à chaînes courtes issus de préférence d'alcools secondaires, mais ce sont les moins solubles dans les huiles de base, les moins stables thermiquement et les plus sensibles au phénomène d'hydrolyse. Ces deux derniers phénomènes conduisent à la formation de dépôts. Les fabricants de lubrifiants associent deux, voire trois structures chimiques différentes du DDPZn pour assurer la protection contre l'oxydation et l'usure dans une plage de température aussi large que possible. Les DDPZn mixtes, présentant une chaîne R<sup>1</sup> courte et une chaîne R<sup>2</sup> plus longue, réalisent, à coût optimal, un bon compromis entre les différentes propriétés visées.

- Les **diaryldithiophosphates de zinc** (aromatiques), autrefois très utilisés pour la formulation des huiles Diesel à cause de leur bonne stabilité thermique, ne sont plus guère employés aujourd'hui car moins antioxydants, peu antiusure et plus chers que leurs homologues alkyles.
- Les **dialkyldithiophosphates de zinc** sont les additifs inhibiteurs d'oxydation et antiusure par excellence des huiles moteurs à essence et Diesel, et cela depuis 1940. Ils assurent aussi un rôle de protection contre la corrosion des matériaux antifriction des paliers de moteurs. Leur teneur varie alors de 0,8 à 1,5 %. Ils sont de plus en plus associés dans les formules d'huiles moteurs de haut de gamme à des inhibiteurs radicalaires d'oxydation tels que les biphénols encombrés et les amines aromatiques.

#### IV.2.6. Les composés organocuvrés

Des études faites sur la catalyse de l'oxydation en présence de cuivre divergent et montrent que le cuivre peut agir soit comme un pro-oxydant soit comme antioxydant suivant les conditions expérimentales [5].

Des études montrent dans un test d'oxydation sur couche mince d'une huile, que le cuivre métallique a un effet catalytique pro-oxydant, et l'effet maximum est pour une concentration comprise entre 100 et 300 ppm.

Dans une autre étude, il a été trouvé que les surfaces métalliques en cuivre et en fer ont un effet pro-oxydant à 170°C. De plus, la catalyse métallique affecte peu le cheminement des réactions d'oxydation, mais par contre change de manière significative la cinétique de la réaction.

D'autre part, dans un test d'oxydation de l'huile par bullage d'oxygène, il a été constaté que le fer est plus actif que l'aluminium et le cuivre moins actif que ce dernier pour promouvoir l'oxydation. Si on traite l'aluminium comme une surface neutre, le cuivre apparaît comme un inhibiteur d'oxydation, observation contradictoire avec celle citée ci-dessus.

KRISHNANACHAR montre que les produits de corrosion du cuivre, ou les naphtésates de cuivre, relativement en grande concentration, ajoutés au lubrifiant sont de bons inhibiteurs d'oxydation [118].



devient un alcool (4.2), le radical peroxyde devient un hydroperoxyde (4.3) et l'antioxydant primaire devient un radical stable (4.4) [120].



Le mécanisme d'action suppose que le radical  $In\cdot$  soit moins réactif que les radicaux  $R\cdot$ ,  $RO\cdot$ , et  $ROO\cdot$  pour ne pas propager lui même l'oxydation, mais cependant suffisamment réactif pour se combiner aux autres radicaux libres à éliminer.

Ces capteurs de radicaux libres agissent dans des proportions stœchiométriques. Les additifs antioxydants de ce type vont donc se consommer en service et l'huile va perdre peu à peu ses propriétés antioxydantes. Pour les huiles dont la durée de vie est très longue, par exemple les huiles pour turbines, il est possible de restaurer les propriétés antioxydantes par des ajouts contrôlés d'inhibiteurs radicalaires.

Les additifs de ce type sont essentiellement des composés aromatiques (phénols et amines aromatiques). Ils sont caractérisés par une faible volatilité, caractéristique importante, car ils peuvent alors être utilisés en très petite quantité de 0,5 - 1% en poids. Par ailleurs, leur durée de vie est très longue [37].

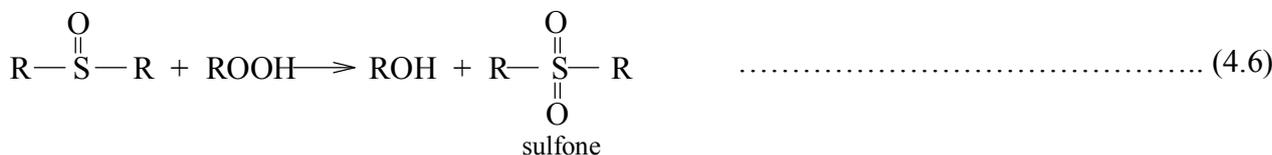
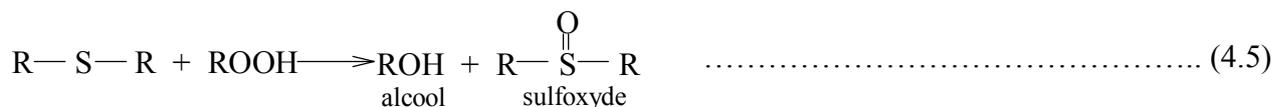
#### IV.2.2. Destructeurs d'hydroperoxydes

Les destructeurs d'hydroperoxydes connus aussi sous le nom d'antioxydants secondaires [121]. Ils fonctionnent en neutralisant les hydroperoxydes qui accélèrent le processus d'oxydation.

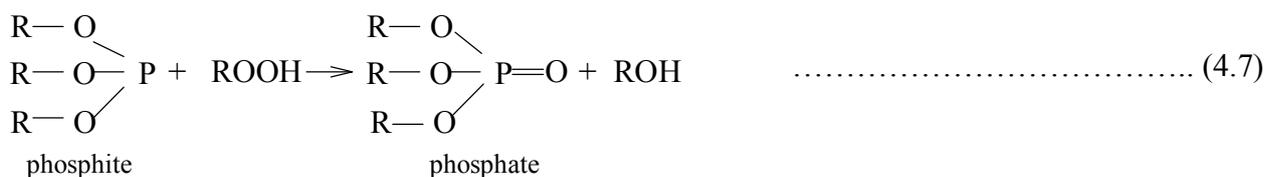
Ces additifs agissent soit d'une manière stœchiométrique, ce sont généralement des composés soufrés, des composés thioazotés, des composés phosphorés, des composés sélénisés, ces derniers ne sont pratiquement plus utilisés en raison de la toxicité du sélénium, soit par effet catalytique, et ce sont essentiellement les dithiophosphates et les dithiocarbamates métalliques. Leur mécanisme d'action est très complexe mais l'on sait qu'une molécule de ces additifs peut détruire plusieurs milliers de molécules d'hydroperoxydes.

Un exemple de ces additifs est le dialkyldithiophosphate de zinc (DDPZn), qui fonctionne en décomposant les radicaux peroxydes  $ROO\cdot$  et les hydroperoxydes  $ROOH$  formés durant l'oxydation de l'huile. Cette action empêche l'accélération du processus d'oxydation. Les DDPZn sont le plus souvent ajoutés à des huiles moteurs en petites quantités de l'ordre de ~ 1 - 2% en poids. La décomposition de l'hydroperoxyde entraîne une dégradation progressive et l'épuisement des DDPZn dans l'huile, réduisant ainsi son efficacité en tant qu'additif. Il se trouve également que les DDPZn retardent à la fois le temps d'induction du processus d'oxydation et le taux de formation des dépôts causée par l'oxydation des huiles [122].

Un exemple de décomposition des hydroperoxydes par un additif soufré est donné ci-dessous (4.5), (4.6).



La réaction (4.7) de décomposition des hydroperoxydes par les composés phosphorés est la suivante :



### IV.2.3. Désactivateurs et passivateurs de métaux

L'activité pro-oxydante des métaux de transition, comme le fer ou le cuivre, découlait de la catalyse de la décomposition des hydroperoxydes avec accélération de la formation de radicaux libres. Ces métaux, qui entrent dans la composition des alliages des surfaces frottantes, et sont présents dans l'huile sous forme de métaux d'usure, sont attaqués par les composés acides résultant de l'oxydation des huiles, pour former des composés organosolubles. Trois moyens de lutte sont possibles pour combattre ce phénomène.

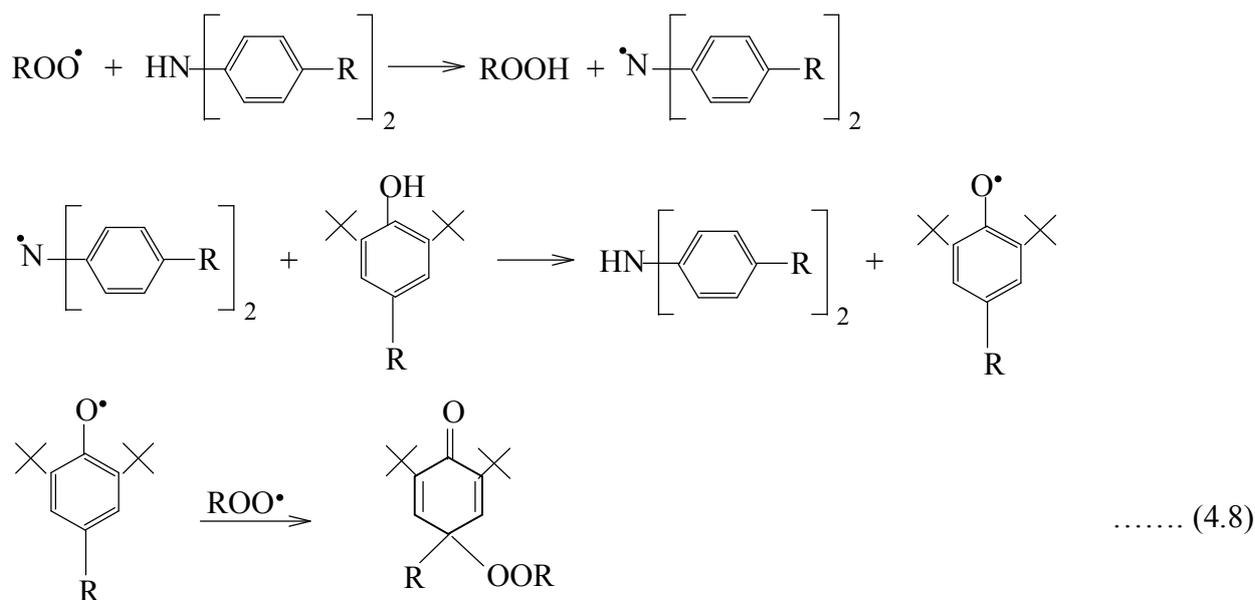
#### IV.2.3.1. Désactivation des métaux en solution

La désactivation des métaux en solution sous forme de sels organométalliques avec formation de « complexes de coordination », sous cette forme particulière, les métaux complexés deviennent incapables d'accélérer le processus de formation des radicaux libres indiqués précédemment. Les désactivateurs de métaux sont donc des agents chélatants [121]. Parmi les nombreux produits utilisables on peut citer, en particulier, les dérivés du thiadiazole tels que le 2,4-bis (alkyldithio)-1,3,4-thiadiazole ou le 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole et ses dérivés alkylés, les dérivés de l'imidazole, les dérivés du pyrazole, les amines complexes comme la N-salicylidèneéthylamine, la triéthylènediamine et surtout la N, N'-disalicylidèneéthylènediamine « 4.16 », les acides organiques ou minéraux utilisés à très faibles doses comme l'acide citrique, l'acide gluconique ou l'acide phosphorique [108], l'acide éthylène diamine tétra acétique (EDTA) « 4.17 », ce dernier est ajouté à l'huile en quantité très limitée d'environ 5 - 30 [mg / kg] en raison de sa toxicité.



## IV. 4. Synergie entre les antioxydants

L'efficacité d'une seule classe d'antioxydants peut être améliorée en y associant un autre type d'antioxydants. Par conséquent, la combinaison de deux capteurs différents des radicaux peroxydes dans un lubrifiant donne une meilleure stabilité à l'oxydation par rapport à chacun seul. C'est la synergie ou, plus précisément, homosynergie entre les antioxydants, parce qu'ils opèrent par le même mécanisme de stabilisation. Le mécanisme de cette synergie est décrit comme suit (4. 8):



L'antioxydant aminé réagit avec le radical peroxyde d'une façon plus vite que l'antioxydant phénolique. Les antioxydants phénoliques (moins réactifs) sont capables de régénérer les antioxydants aminés [124].

La combinaison entre les antioxydants phénoliques et les antioxydants aminés, dans une seule molécule, a conduit à l'amélioration de la stabilité thermique, la solubilité dans l'huile et à la moindre volatilité [125].

Un exemple intéressant de la façon dont la stabilité à l'oxydation d'un lubrifiant peut être optimisé en utilisant une combinaison synergique d'un antioxydant primaire « capteur des radicaux libres » avec un antioxydant secondaire « destructeur d'hydroperoxydes ». Ce type d'interaction est appelé heterosynergie car deux types d'antioxydants sont utilisés. De ce fait, la combinaison d'antioxydants phénoliques avec des phosphites est très efficace surtout dans les huiles de base hydrotraitées [126]. La combinaison entre les antioxydants phénoliques et les antioxydants à base du soufre a montré de bons résultats lors d'un test d'oxydation (faible augmentation d'acidité et de viscosité) [127].

## *Chapitre V*

---

# *Stabilité des huiles lubrifiantes*

---

## V.1. Stabilité à l'oxydation des huiles lubrifiantes

Dans le cas des huiles minérales, la formation de radicaux dans la phase d'initiation est plus facile avec, par exemple, les hydrocarbures alkylaromatiques et les substances ayant un lien instables de soufre, suivie, dans l'ordre décroissant de réactivité, par les hydrocarbures avec carbone tertiaire, secondaire et primaire [128].

Dans les phases ultérieures de l'oxydation, l'ordre de stabilité est exactement le contraire, les plus lentes des réactions sont celles des radicaux peroxydes avec le moins d'énergie de formation, alors ces huiles, avec les plus longues périodes d'induction, s'oxydent rapidement.

La résistance d'une huile à l'oxydation peut être déduite de sa composition en fonction des principes précités. Toutefois, il convient de noter que le modèle de l'oxydation des mélanges est différent de celui des substances qui les composent. Il n'y a pas de règle générale d'additivité qui s'applique aux mélanges. Certains hydrocarbures, par exemple, les alcanes, cycloalcanes et certains composés aromatiques mononucléaires présentent une activité positive et négative autocatalytique. L'Autocatalyse se produit lorsque les inhibiteurs naturels sont absents ou quand ils ont été épuisés au cours de l'oxydation. L'Autoretardation se produit lorsque des inhibiteurs naturels, par exemple, de composés phénoliques, sont produits en tant que produits de l'oxydation.

La stabilité à l'oxydation des composés individuels augmente dans l'ordre suivant: les cyclo alcanes, les alcanes et les aromatiques. La réactivité de tous les hydrocarbures augmente avec l'extension de la chaîne alkyle et que celle des alkyl aromatiques diminue avec l'introduction d'un carbone quaternaire en position alpha dans le noyau aromatique.

Dans le cas des huiles minérales et les graisses qui en sont dérivés, l'interprétation des effets de structure sur l'oxydation est rendue complexe par la présence d'une grande variété de différents hydrocarbures et autres composés. Le caractère et la composition des huiles changent avec la source du pétrole brut et son traitement ultérieur à des lubrifiants. Par conséquent, la stabilité à l'oxydation des hydrocarbures dérivés des pétroles bruts de différentes origines, peut donner lieu à des résultats différents.

En règle générale, la relation entre la composition et la stabilité oxydative de l'huile peuvent être classées de la façon suivante:

1. Les aromatiques mononucléaires qui contiennent des composés de soufre sont les éléments d'huile les plus stables. Cependant, quand ils sont désulfurés (par exemple, par hydrogénation) ou dérivés du brut sans soufre, ils sont instables de la même manière que les alkylcycloalcanes.
2. Les aromatiques polycycliques peuvent contenir des composés encore plus sulfureux, mais ils sont moins stables que les composés aromatiques mononucléaires correspondants. Ils sont, cependant, plus stable que les alkylcycloalcanes. Leur stabilité diminue avec l'augmentation du nombre de noyaux.
3. L'ajout de composants aromatiques sans soufre aux alkylcycloalcanes sans soufre améliore la stabilité de l'huile résultant d'un tel mélange.

4. L'efficacité des aromatiques comme antioxydants augmente avec le nombre des noyaux benzéniques et avec la concentration de composés soufrés. Alors que la stabilité maximale, exprimée en temps nécessaire d'absorption d'une quantité donnée d'oxygène, peut être obtenue en ajoutant environ 20% d'aromatiques mononucléaires contenant du soufre à un alkylcycloalkane, le même effet peut être réalisé avec environ 2% d'hydrocarbures aromatiques bicycliques et moins de 0,5% d'hydrocarbures aromatiques tricycliques: l'amélioration de la stabilité augmente sensiblement avec le passage de mono au poly aromatiques. Cependant, un excédent d'aromatiques peut diminuer la résistance à l'oxydation d'un mélange d'huile.

Dans le cas des huiles dérivées du pétrole brut, les conclusions générales suivantes peuvent être tirées:

Pour atteindre une stabilité maximale contre la détérioration avec le temps, les huiles doivent contenir une quantité optimale d'aromatiques. Les huiles avec une concentration plus faible sont connues, dans la pratique, sous le nom des huiles plus raffinées, tandis que les huiles avec des concentrations plus élevées sont appelées huiles sous-raffinées. Cette expérience de fabrication conduit à la notion bien connue de «l'aromaticité optimale».

La position de cet optimum dépend d'autres facteurs qui sont : les types de composés aromatiques présents et la présence naturelle de composés soufrés et azotés. Il se déplace vers des valeurs plus basses lors du passage de mono-et polynucléaires aromatiques et avec des concentrations croissantes de composés soufrés et azotés.

La stabilité à l'oxydation est améliorée par l'addition des antioxydants, qui ont le pouvoir d'inhiber la réaction d'oxydation à ses premiers stades.

## **V.2. Stabilité thermique des huiles lubrifiantes**

Tout lubrifiant est exposé au cours de son utilisation à l'énergie thermique. Le résultat de l'action de cette énergie est fonction de la température, de la pression et du temps [128].

La décomposition des huiles minérales peut être observée à la pression ambiante à des températures aussi basses que 150 ° C, en particulier, si les huiles contiennent des composés à faible énergie de liaison, par exemple les liaisons non aromatiques et les liaisons non soufrées.

La décomposition se produit très facilement à des températures de 250 à 300 ° C, en particulier, si l'exposition à la chaleur se prolonge.

La stabilité thermique des huiles minérales dépend de la taille de la molécule et de la composition de l'huile. Comme la molécule croît en taille, la stabilité thermique des huiles à haute viscosité devrait diminuer, mais cette prévision peut être compliquée par le fait que, dans le même temps, il n'y a pas une augmentation régulière de la teneur en aromatiques polycycliques dans la fraction lourde, ce qui conduit à une stabilité thermique relativement améliorée.

La constitution des composés aromatiques est aussi importante. L'examen des types d'hydrocarbures isolés à partir d'huiles résiduelles du brut d'Emba, a conduit aux conclusions suivantes:

- Les hydrocarbures aromatiques inférieurs ont une stabilité thermique plus élevée que les cycloalcanes provenant de la même huile.
- La stabilité thermique des cycloalcanes diminue avec l'augmentation du nombre de cycles.

De même, la stabilité thermique des huiles de synthèse dépend aussi de leur composition. En règle générale, elle est plus élevée que celle des huiles minérales. Les températures de décomposition des polymères est inférieure à celle de leurs parents monomères. Certains polymères se dégradent à des températures inférieures à 180 ° C. La stabilité thermique des polymères est une propriété extrêmement importante surtout lorsqu'ils sont utilisés dans la formulation des huiles moteur multigrades. La meilleure stabilité thermique, en l'absence d'oxygène, se trouve dans les copolymères éthylène - propylène, suivie par les polyisobutylènes et les polyméthacrylates. Cette séquence est presque inversée dans l'huile en présence d'oxygène.

La présence de groupes aromatiques dans un polymère augmente sa stabilité en absence ou en présence d'oxygène.

Une huile dans une machine est exposée non seulement à la chaleur, mais aussi à l'oxygène, à l'influence des métaux catalytiques et aux contaminants etc... La stabilité thermique des huiles de base et des additifs peut être déterminée par des méthodes thermo analytiques ou des méthodes telles que la spectrométrie de masse, la chromatographie en phase gazeuse y compris l'analyse thermique.

La stabilité thermique de l'huile est généralement déterminée à partir de la quantité des dépôts sur une plaque métallique, la couleur, la nature des dépôts et aussi à partir des changements dans la qualité de l'huile (la viscosité, la tendance de l'huile a formé du coke et de l'acidité / basicité). Le taux d'accumulation des dépôts avec l'augmentation de la température donne certains conseils sur la plage de température maximale de l'application de l'huile.

*Partie II:*  
*Étude expérimentale*

# *Chapitre VI*

---

## *Tests et argumentations*

---

## VI.1. But et objectifs

Le but de ce travail est l'étude du phénomène d'oxydation des huiles lubrifiantes algériennes (huile moteur à essence), et son influence sur les caractéristiques essentielles de ces dernières à savoir la viscosité, la densité via la masse volumique, la couleur, l'acidité et les pertes en masse de l'huile. L'objectif est basé sur l'étude du comportement à l'oxydation des deux huiles algériennes: une huile de base fabriquée au niveau de la raffinerie d'Arzew et une huile lubrifiante multigrade (20W50 super) commercialisée par Naftal.

En laboratoire, les tests d'oxydation s'effectuent selon plusieurs méthodes qui sont:

- La méthode de soufflage, où l'air ou l'oxygène vient au contact de l'huile, portée à la température choisie, pendant un temps déterminé et en présence de catalyseurs solides (fil ou plaque métallique) ou solubles (sous forme de sels métalliques). L'oxydation est appréciée par ces conséquences sur la viscosité, l'acidité, la couleur etc...  
L'air ou l'oxygène est mis au contact de l'huile soit par barbotage, soit par agitation mécanique. La consommation de l'oxygène n'est pas mesurée.
- La méthode par absorption d'oxygène, où on opère dans un système clos, l'huile est mise au contact d'air ou d'oxygène, à une température déterminée, la consommation d'oxygène est mesurée par variation de pression ou de volume ou par différence de débits entre l'entrée et la sortie du réacteur. Les modifications des caractéristiques de l'huile peuvent être mesurées.
- La méthode de cokéfaction, où l'huile en film mince est en contact avec l'air sur une surface métallique, portée à haute température.

De nombreuses recherches ont abordées l'étude de la stabilité à l'oxydation des huiles lubrifiantes. En France en 1993, Xavier MALEVILLE a étudié les phénomènes d'oxydation des lubrifiants pour moteurs à essence fonctionnant à haute température ». En Algérie en 2008, DHIF a étudié la stabilité à l'oxydation des huiles lubrifiantes algériennes.

Ce présent travail s'est basé sur la première méthode qui a été réalisée au niveau du Laboratoire de Synthèse Pétrochimique, Faculté des Hydrocarbures et de la Chimie, Université M'hamed BOUGUARA, Boumerdes.

### **VI.1.1. Test d'oxydation réalisé au laboratoire « Norme ASTM D3882 ».**

#### **Objet de la norme**

Cette norme a pour but de tester la résistance à l'oxydation des huiles moteurs (essence ou diesel) travaillant en régime sévère, et cela en mesurant l'évolution des caractéristiques de l'huile.

#### **Appareillages**

1. Un ballon tricol de 250 ml à 500 ml de capacité.
2. Un thermomètre de 300°C.
3. Un chauffe ballon (température maximale de 300°C et de capacité de 250 ml à 500 ml).
4. Un compresseur d'air.
5. Un réfrigérant.
6. Une plaque en cuivre.
7. Un thermorégulateur.
8. Une pipette de 5 ml.
9. Des tubes à échantillonnage.

Le montage du test d'oxydation est représenté dans la figure 12.

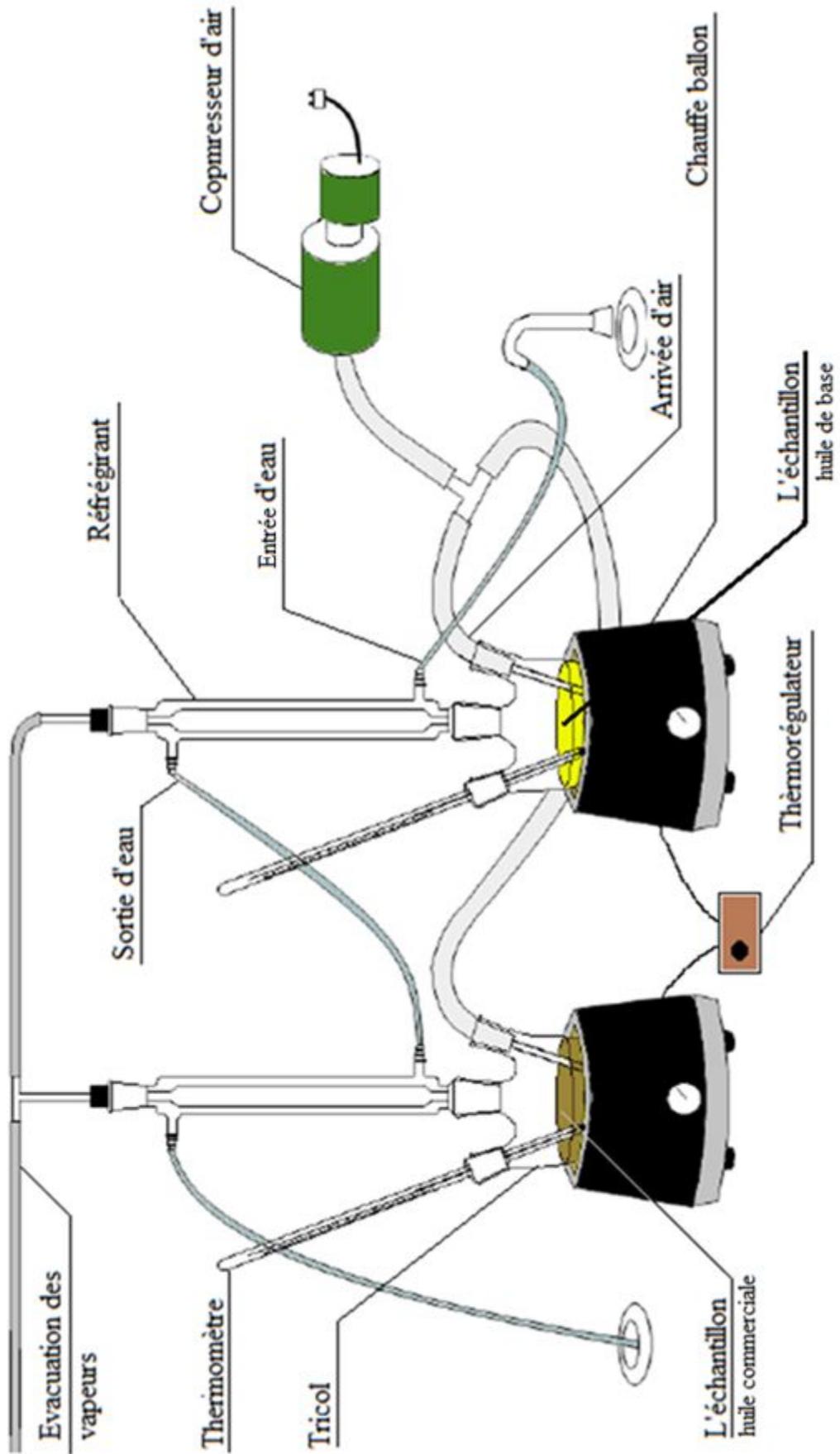


Fig. 12: Montage du dispositif expérimental de l'oxydation des huiles

## Mode opératoire

Avant de commencer le test, déterminer le poids d'un ballon tricol (vide) de 250 ml. Dans ce dernier une prise d'huile de 200 ml d'une masse bien déterminée est introduite. Prendre une plaque de cuivre d'une masse connue et l'introduire aussi dans le ballon. Peser ensuite l'ensemble (ballon, huile et plaque de cuivre). Déposer le tout dans le chauffe ballon. Monter le réfrigérant, les tuyaux d'arrivée et de sortie d'eau, ainsi que les tuyaux d'évacuation des vapeurs. L'air et le thermomètre sont introduits dans le ballon. Relier le thermorégulateur au chauffe ballon. Après, démarrer le soufflage de l'air, ouvrir le robinet d'eau et démarrer le chauffage.

La température doit être constante à 250°C pendant 40h.

Faire des prises d'échantillons de 5 ml à partir de la deuxième heure et toutes les deux heures. A la fin du test, déterminer les indices d'acide et d'ester de chaque échantillon.

Refaire le même essai, mais avec une prise d'huile de 300 ml et sans prélèvements au cours de l'essai. A la fin du test, peser et calculer les pertes en masse de l'huile. Retirer la plaque de cuivre, l'introduire dans le benzène pendant 24h pour la nettoyer et la peser ensuite.

La figure 14 représente une photo de l'huile après oxydation.

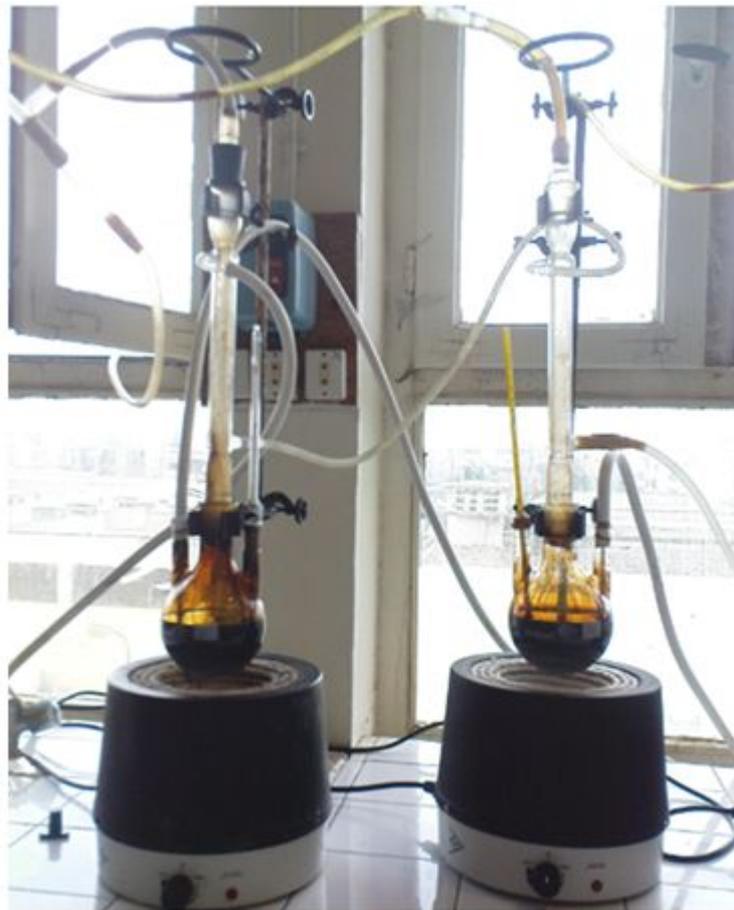


Fig. 13: Photos de l'huile après oxydation

A la fin du test, procéder à la détermination de quelques caractéristiques de l'huile (viscosité, indice de viscosité, densité, couleur, acidité, indice de Conradson et pertes en masse).

## VI.2. Détermination de certaines caractéristiques des huiles

### VI.2.1. Détermination de l'indice d'acidité « NF T 60-112 ».

#### Principe de la norme

C'est la détermination de la quantité totale de base, exprimée en milligrammes de potasse, nécessaire pour neutraliser les acides présents dans un gramme de la matière à analyser.

#### Appareillage, réactifs et mode opératoire

Dans une fiole conique introduire notre prise d'essai (g), dont la masse varie en fonction de la dégradation de l'huile ou sa couleur, (plus l'huile est de couleur foncée moins sera élevée la prise d'essai). Ajouter 100 ml d'un mélange de solvant composé de 50 ml/50 ml de l'éthanol et de l'éther diéthylique. Ajouter ensuite quelques gouttes de phénolphthaléine, fermer la fiole et agiter. Après, titrer le tout avec une solution de KOH à 0,1 N jusqu'au virage de la couleur vers le rose. Lire le volume (V) en ml de KOH dépensé, et calculer ainsi l'indice d'acide de l'échantillon suivant la formule (6.1):

$$I_A = \frac{V_{ml \text{ de } KOH}}{g} \cdot 5,61 [mg_{KOH} / g_{huile}] \quad \dots\dots\dots (6.1)$$

Les résultats trouvés sont indiqués dans le tableau n° 9:

Tableau N° 9 : Indices d'acide des prélèvements

Indice d'acide en mg <sub>KOH</sub> /g <sub>huile</sub>		
N° de l'échantillon	Huile de base	Huile commerciale 20W50 super
0	0,28	2,80
1	0,56	2,80
2	1,12	2,80
3	1,96	2,80
4	2,80	2,80
5	3,36	3,36
6	3,92	3,36
7	4,48	3,36
8	5,05	3,64
9	5,05	3,92
10	5,61	4,20
11	6,17	4,80
12	8,41	5,05
13	11,22	6,17
14	15,14	7,29
15	19,63	8,69
16	24,12	10,37
17	27,49	12,34
18	30,29	13,74
19	32,53	15,14
20	33,10	15,98

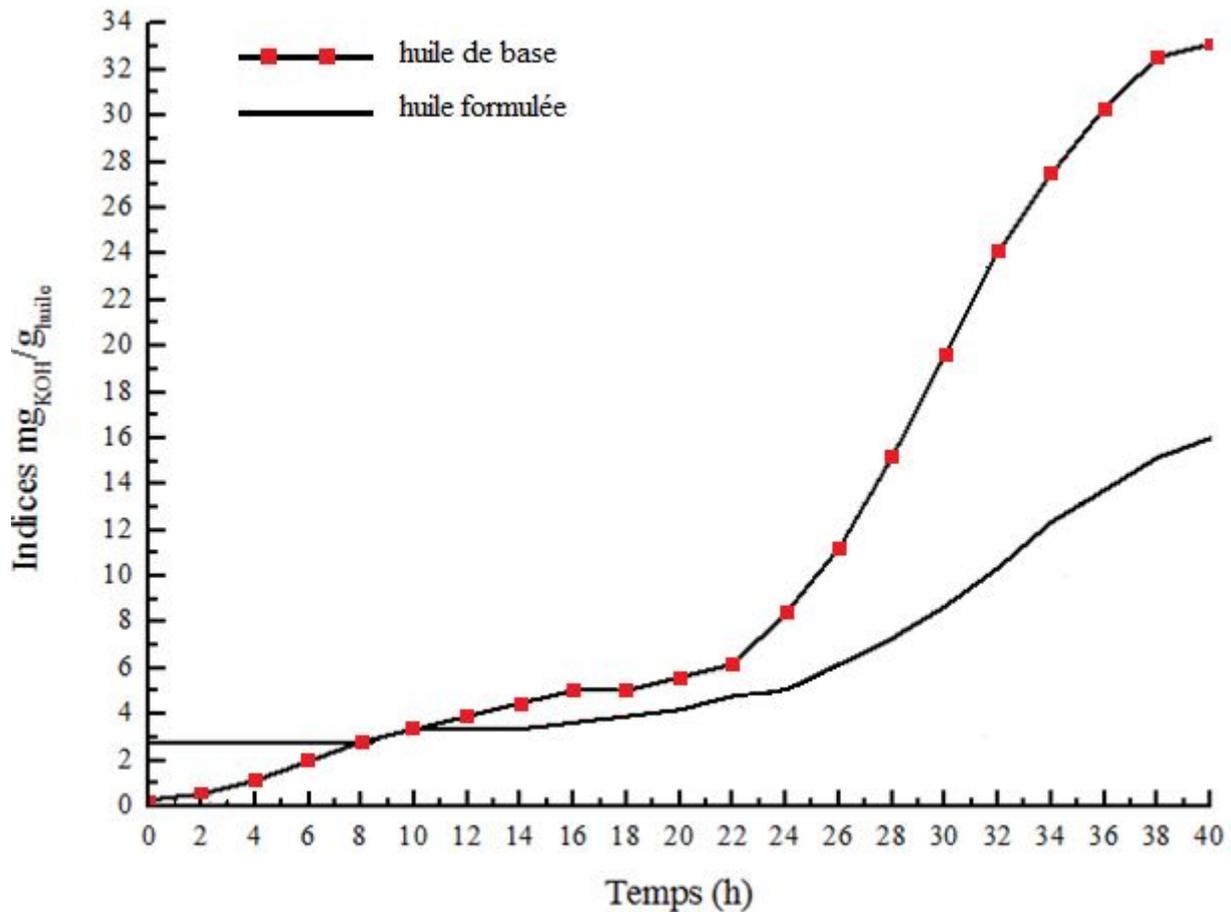


Fig 14: Variation de l'indice d'acide des échantillons en fonction du temps

## Argumentation

Huile de base: pour les deux premières heures d'oxydation, la variation de l'indice d'acide est faible, ce qui permet de déduire que l'huile est pratiquement stable.

Au bout de vingt heures, le phénomène d'oxydation a débuté, la pente de l'acidité a augmenté, cela est expliqué par la formation des produits oxygénés.

Au-delà de trente heures d'oxydation, l'indice d'acide augmente très rapidement, ce comportement est expliqué par le fait que certaines quantités des alcools formés au cours de l'oxydation, s'oxydent au lieu de s'estérifier, cela implique que la vitesse d'oxydation des alcools en produits oxygénés (acides) est plus grande que la vitesse d'estérification.

Huile formulée: l'acidité élevée observée au début est due à la présence d'additifs. Elle est pratiquement constante jusqu'à 22 heures d'oxydation, ce qui implique qu'elle est stable dans cette intervalle de temps. Après cela, l'indice d'acide augmente légèrement, cette faible acidité est expliquée par la basicité des additifs détergents et dispersants présents dans l'huile et qui ont un  $\text{pH} \cong 9$ . Cette basicité a pour but la neutralisation des acides formés au cours de l'oxydation.

## VI.2.2. Détermination de l'indice d'ester via l'indice de saponification NF T 60-110.

### Principe et mode opératoire

L'indice d'ester est la différence entre l'indice de saponification et l'indice d'acide.

Pour déterminer l'indice de saponification, on garde le même échantillon qui a été utilisé pour la détermination de l'indice d'acide. Le traiter avec 25 ml de solution alcoolique de KOH à 0,5 N. Placer le réfrigérant et chauffer le tout sous agitation pendant 60 minutes à 60°C. Après chauffage, titrer avec une solution de HCl à 0,5 N jusqu'à disparition de la couleur rose.

L'indice de saponification est calculé en utilisant la formule (6.2) :

$$I_s = 28,05(V_t - V_e) \left[ \frac{mg_{KOH}}{g_{huile}} \right] \dots\dots\dots (6.2)$$

Avec :  $V_t$  : Volume de la solution de HCl (ml) dépensé pour le titrage de contrôle (essai à blanc),  
 $V_e$  : Volume de la solution de HCl en ml dépensé pour le titrage de l'échantillon,

L'indice d'ester est calculé d'après la formule (6.3) :

$$I_{ester} = I_s - I_A \left[ \frac{mg_{KOH}}{g_{huile}} \right] \dots\dots\dots (6.3)$$

Le tableau n° 10 représente les résultats obtenus.

Le tableau N° 10 : Indices d'ester des prélèvements.

N° de l'échantillon	Indice d'ester en $mg_{KOH}/g_{huile}$	
	Huile de base	Huile commerciale 20W50 super
0	0	2,81
1	0,28	2,81
2	0,56	2,81
3	0,56	2,81
4	0,84	2,81
5	1,12	2,81
6	1,12	2,81
7	1,13	2,81
8	1,96	2,81
9	2,52	3,09
10	3,08	3,09
11	4,2	3,33
12	5,05	3,92
13	5,89	4,76
14	6,46	5,61
15	7,29	6,45
16	7,57	6,46
17	7,85	6,45
18	8,13	6,45
19	8,42	6,45
20	8,69	6,46

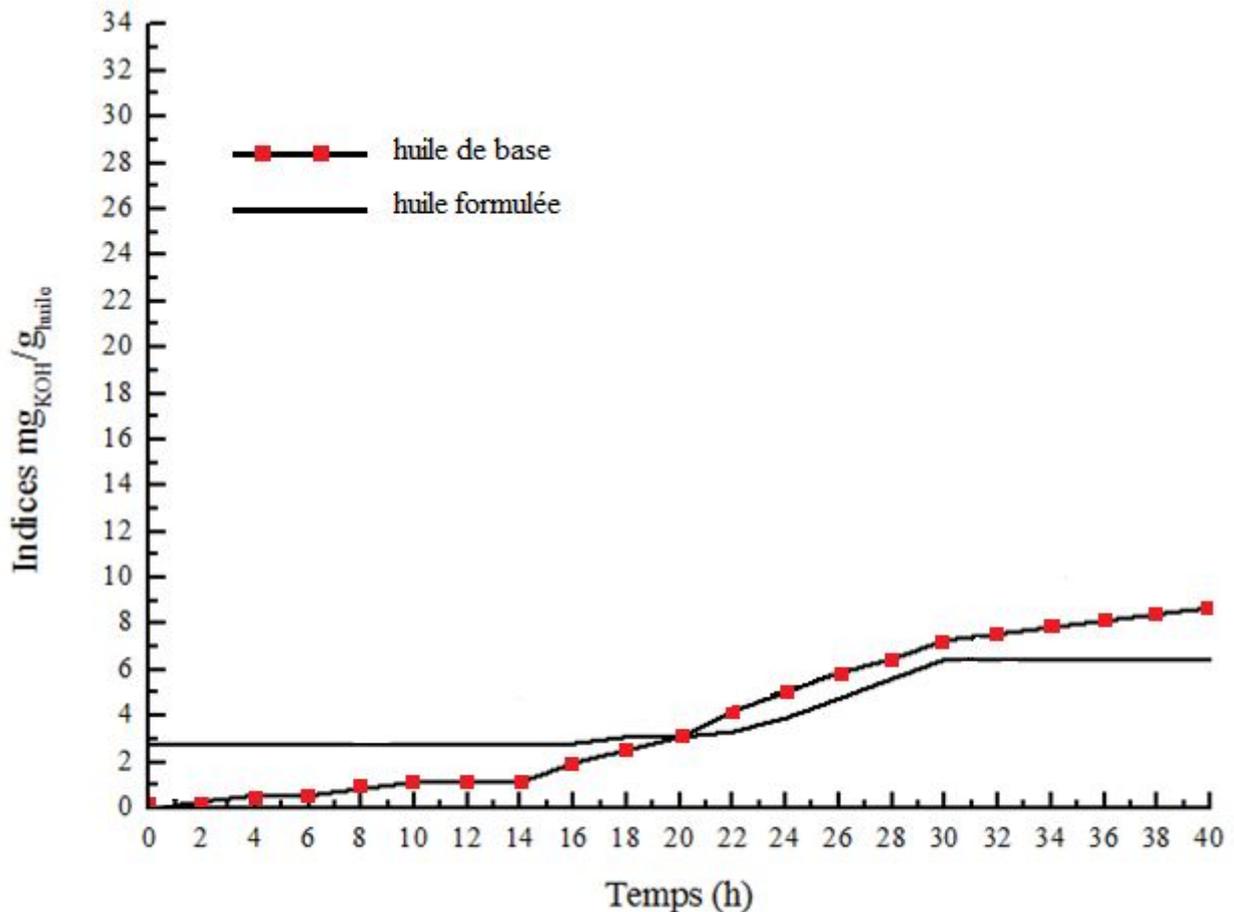


Fig.15 : Variation de l'indice d'ester des échantillons en fonction du temps

## Argumentation

Huile de base: l'estérification commence à un temps beaucoup plus inférieur (après cinq heures). Avec l'augmentation de la durée de la lubrification, l'indice d'ester augmente, cela implique une forte acidité, il est connu que l'estérification est favorisée en milieu acide, cela veut dire l'oxydation de l'huile de base est très profonde.

Au-delà de trente heures d'oxydation, l'indice d'ester augmente légèrement, ce comportement est expliqué par le fait que certaines quantités des alcools formés au cours de l'oxydation, s'oxydent au lieu de s'estérifier, donc la vitesse d'oxydation des alcools en produits oxygénés (acides) est plus grande que la vitesse d'estérification.

L'augmentation légère de l'indice d'ester est expliquée par le déplacement de l'équilibre de la réaction de l'estérification sur la base de l'augmentation de la concentration des acides carboxyliques.

Huile formulée: l'estérification à commencer qu'après vingt-cinq heures, la valeur élevée et pratiquement constante de l'indice d'ester avant et jusqu'à vingt-cinq heures d'oxydation, est expliquée par la présence des additifs qui sont, soit à base d'ester, soit dus à la décomposition des additifs favorisant la formation des esters. Après 30 heures d'oxydation l'indice d'ester est stable, cela est expliqué par la faible acidité du milieu.

### VI.2.3. Mesure de la viscosité absolue cinématique avant oxydation

La norme utilisée pour cette mesure est la norme ASTM D 445, qui est techniquement équivalente à la norme française NF T 60-100.

#### Objet de la norme

Cette norme décrit une méthode permettant de mesurer d'une manière précise la viscosité absolue cinématique des liquides newtoniens. La mesure de cette dernière peut se faire à toute température. Dans un large domaine, la valeur de cette grandeur caractéristique du liquide étudié dépend uniquement de la température du liquide et de la pression moyenne sous laquelle la mesure a été effectuée.

#### Principe de la norme

Ce principe se base sur la mesure du temps mis par un volume déterminé de prise d'essai contenue dans le réservoir d'un viscosimètre en verre pour s'écouler par un capillaire calibré sous une charge de liquide exactement reproductible et à une température exactement contrôlée. La viscosité absolue cinématique est calculée à partir du temps nécessaire à l'écoulement.

#### Appareillages et mode opératoire

1. Choisir un viscosimètre propre et sec .
2. Charger le viscosimètre UBBELOHDE. Pour cela incliner l'instrument d'environ 30° sur la verticale, le réservoir A (voir annexe I) se trouvant au-dessous du capillaire, puis introduire suffisamment de liquide dans le tube 1 pour amener le niveau jusqu'au trait de remplissage inférieur. Le niveau ne doit pas dépasser le trait de remplissage supérieur lorsque le viscosimètre est redressé verticalement et que le liquide s'est écoulé du tube 1. Le tube en U inférieur doit être complètement rempli sans renfermer de bulles d'air.
3. Munir l'instrument de dispositifs de fixations solides. Le viscosimètre étant immergé dans le bain, d'une position bien verticale.
4. Maintenir le bain à la température de l'essai. Laisser le viscosimètre chargé dans le bain suffisamment longtemps pour que la température d'essai soit atteinte. Cette durée varie avec les différents instruments et avec la température. Elle sera déterminée seulement par expérience (voir annexe I).
5. Quand le viscosimètre est resté dans le bain à température constante voulue, placer un doigt sur le tube 3 et aspirer par le tube 2 jusqu'à ce que le liquide atteigne le centre du réservoir C. Débrancher l'aspiration du tube 2, retirer le doigt du tube 3 et le placer immédiatement sur le tube 2, jusqu'à ce que le liquide se soit égoutté de l'extrémité inférieure du capillaire. Retirer alors le doigt du tube 2.
6. Mesurer à 0,2 s près, au maximum, le temps que met le ménisque du liquide pour passer de la première marque à la seconde.
7. Sans recharger le viscosimètre, faire des déterminations de contrôle en répétant cette opération.
8. Entre deux mesures successives de deux produits différents, nettoyer à fond le viscosimètre avec un mélange sulfochromique pour éliminer les dépôts organiques, ensuite, en le rinçant avec de l'eau distillée puis avec un solvant convenable entièrement

volatil « l'acétone ». Sécher le tube en y faisant passer un lent courant d'air filtré durant 2 minutes ou jusqu'à ce que les dernières traces de solvant soient éliminées.

**Calcul et résultats**

La viscosité absolue cinématique exprimée en centistokes est calculée d'après la formule (6.4) :

$$\nu = C \cdot \frac{g}{980,7} \cdot \tau [\text{cSt}] \dots\dots\dots (6.4)$$

- Avec  $\nu$ : viscosité absolue cinématique, cSt.
- C: la constante du viscosimètre.
- $\tau$ : temps d'écoulement du liquide dans le capillaire, s.
- g: force de gravité,  $\text{cm/s}^2$

Remarque:  $g = 981\text{cm/s}^2$ ,  $C = 1,131 \text{ cSt/s}$

Les résultats sont reportés dans le tableau n° 11.

Tableau N° 11 : Viscosité cinématique (cSt) des échantillons avant oxydation

produits liquides	L'huile de base	L'huile commercial 20W50 super
Viscosité cinématique (cSt)		
Viscosité à 40°C	89,94	137,2
Viscosité à 100°C	10,51	16,29

Pour le calcul de l'indice de viscosité de ces deux huiles, on se sert des valeurs de H et de L (voir annexe II).

L'indice de viscosité est présenté dans le tableau n° 12 :

Tableau N° 12 : Indice de viscosité des échantillons avant oxydation

produits liquides	L'huile de base	L'huile commerciale 20W50 super
indice de viscosité	98,61	118,42

**Argumentation**

La viscosité élevée de l'huile formulée par rapport à l'huile de base est expliquée par la présence d'additifs dans la première. L'indice de viscosité élevé de l'huile formulée est du aux additifs améliorant l'indice de viscosité.

## VI.2.4. Détermination de la viscosité absolue cinématique après oxydation

Cette détermination se fait suivant la norme allemande « norme DIN 1995 ».

### Objet de la norme

Le viscosimètre Engler (figure 16) est basé sur la mesure du temps d'écoulement de certains liquides à travers un orifice calibré de dimensions déterminées. Il s'agit donc d'un appareil purement empirique donnant pour la viscosité une valeur conventionnelle, exprimée en degrés Engler.

### Principe de la norme

La viscosité Engler d'un liquide à une température donnée est le rapport de la durée ( $t_1$ ) d'écoulement, à travers l'orifice calibré d'un viscosimètre Engler, de 200 ml de liquide à la température donnée à la durée ( $t_0$ ) d'écoulement, de 200 ml d'eau distillée ou déminéralisée à 20°C. Généralement le temps d'écoulement de 200 ml d'eau distillée ou déminéralisée à 20°C dans un viscosimètre Engler représente la constante de ce dernier, il doit être de 50 à 52 secondes.

Ce rapport s'exprime en degrés Engler (°E).

### Appareillages et mode opératoire

#### Etalonnage de l'appareil

Obturer le tube d'écoulement en y introduisant, verticalement et sans forcer, le pointeau.

Verser de l'eau distillée ou déminéralisée à 20°C dans le réservoir jusqu'au sommet des trois ergots. Ajuster le niveau d'eau avec une pipette.

Mettre en place le couvercle et le thermomètre. Agiter le contenu du réservoir en faisant tourner le couvercle alternativement dans les deux sens.

S'assurer que la température de l'eau distillée ou déminéralisée est de  $(20 \pm 0,2)$  °C et l'ajuster éventuellement en agissant sur la température du liquide contenue dans l'enceinte thermostatique, soit en réchauffant ou en refroidissant. Lorsqu'un tel réglage est nécessaire, il faut attendre au moins 3 minutes en agitant le contenu du réservoir avant de lire la température sur le thermomètre Engler.



Fig. 16: Viscosimètre Engler

Placer la fiole jaugée sous le tube d'écoulement et dans son axe (voir annexe III).

Lorsque l'équilibre de température est réalisé, soulever franchement le pointeau et déclencher le chronomètre au moment où la première goutte de liquide touche le fond de la fiole.

Noter le temps d'écoulement lorsque le trait de jauge de 200 ml est atteint. Recommencer l'essai au moins trois fois. Lorsque trois résultats ne diffèrent pas entre eux de plus de 0,2 seconde, la moyenne de ces résultats représente la valeur en eau  $t_0$  du viscosimètre.

Remarque : Ici l'enceinte thermostatique représente un bain d'huile.

## Réalisation de l'essai

L'échantillon est amené à la température voulue, Le mode opératoire avec l'échantillon ne diffère pas de celui utilisé pour l'étalonnage à l'eau. Cette opération est réalisée à deux températures (à 40°C et à 100°C).

### Calcul

La viscosité ( $v$ ) de la prise d'essai, exprimée en degrés Engler (°E) se calcule par la formule (6.5) :

$$v(^{\circ}E) = \frac{t_1}{t_0} \dots\dots\dots (6.5)$$

Après avoir calculé la viscosité cinématique, en degré Engler, on a recours à la formule (6.6) pour transformer cette valeur en centistokes.

$$v(cSt) = 7,32^{\circ}E - \frac{6,31}{^{\circ}E} \dots\dots\dots (6.6)$$

Les résultats des viscosités des échantillons à 40°C et à 100°C ainsi que les indices de viscosité sont représentés dans le tableau n°13.

Tableau N°13: Viscosité cinématique (cSt) et indices de viscosité des échantillons après oxydation

	Huile de base	Huile commerciale 20W50 super
Viscosité (cSt) à 40°C	170,87	295,11
Viscosité (cSt) à 100°C	14,85	24,6
Indice de viscosité	83,75	104

### Argumentation

La formation des produits oxygénés sont en relation directe avec l'augmentation de la viscosité de l'huile de base. L'augmentation de la viscosité de l'huile formulée est due au craquage suivi d'une condensation et non pas à l'oxydation. L'indice de viscosité a baissé dans les deux huiles, mais il reste toujours admissible pour l'huile formulée.

## VI.2.5. Détermination de la densité des huiles via la masse volumique

Cette détermination est réalisée suivant la norme française NF T 60-101.

### Objet de la norme

Cette norme décrit une méthode rapide de détermination de la masse volumique des pétroles bruts et autres produits du pétrole, manipulés habituellement à l'état liquide, et dont la pression de vapeur « Reid » (NF M 07-007) est au plus de 2 bars à 37,8°C. La détermination est effectuée à l'aide d'aréomètres.

### Principe de la méthode

Un aréomètre (densimètre) est constitué d'un flotteur de volume  $V$ , surmonté d'une tige de section constante  $S$ . Le flotteur est lesté à son extrémité inférieure pour abaisser son centre de gravité afin que l'appareil flotte de façon stable et verticalement.

Soit  $M$  la masse totale de l'appareil,  $\mu$  la masse volumique du liquide et  $\mu_e$  la masse volumique de l'eau ( $1 \text{ g/cm}^3$ ).

Soit  $X$  la longueur de la tige immergée à l'équilibre. A l'équilibre, la poussée d'Archimède équilibre le poids de l'aréomètre.

$M.g = (V + S.X).g.\mu = (V + S.X).g.d.\mu_e$ . La densité du liquide étudié est donc égale à  $d = M/(V + S.X)$ . On peut graduer directement la tige en fonction de la masse volumique.

### Appareillages et mode opératoire

Porter l'échantillon ainsi que l'ensemble de l'appareillage (voir annexe IV) au voisinage de la température choisie pour la détermination « 15°C ». Verser avec précaution, la prise d'essai dans l'éprouvette propre et sèche, de façon à éviter autant que possible la formation de bulles gazeuses.

Avant de plonger l'aréomètre dans le liquide, laisser les bulles gazeuses remonter à la surface, puis les éliminer en les touchant avec un morceau de papier filtre propre et placer l'éprouvette ainsi préparée en position verticale dans un local à l'abri des courants d'air.

Prendre la température de la prise d'essai en l'agitant avec précaution au moyen du thermomètre. S'assurer que la température de la prise d'essai ne varie pas pendant le temps nécessaire aux déterminations.

Plonger avec précaution l'aréomètre au sein de la prise d'essai, et après équilibre, le faire descendre de deux divisions environ dans le liquide, puis le laisser remonter. Retirer le thermomètre de l'éprouvette. Attendre suffisamment longtemps pour que l'aréomètre soit complètement au repos. Sur l'aréomètre, effectuer la lecture à la hauteur de l'échelle qui se trouve coupée par la surface du liquide. Pour repérer cette hauteur, se placer de manière que l'œil se trouve légèrement au-dessous du niveau du liquide, puis se relever lentement pour que la surface que l'on voit d'abord sous la forme d'une ellipse très aplatie, apparaisse finalement sous la forme d'une ligne droite coupant l'échelle de l'aréomètre.

Lire la température à 0,2°C près immédiatement avant et après l'observation de l'aréomètre. Effectuer encore au moins une détermination, s'assurer que toutes les conditions ont été respectées.

Les résultats sont illustrés dans le tableau n°14.

Tableau N°14: Densités et masses volumiques des huiles.

	Huile de base		Huile commerciale 20W50 super	
	Avant oxydation	Après oxydation	Avant oxydation	Après oxydation
Masse volumique à 15°C (g/l)	867	885	878	910
Densité à 15°C	0,867	0,885	0,878	0,910

### Argumentation

Avant l'oxydation: la densité élevée de l'huile formulée par rapport à l'huile de base est due à la présence d'additifs dans la première.

Après oxydation: l'augmentation de la densité de l'huile de base est due à la formation des produits oxygénés. L'augmentation de la densité de l'huile formulée est due aux réactions de condensation.

## VI.2.6. Détermination de la couleur des produits pétroliers

### Objet de la norme

Cette méthode est décrite suivant la norme ASTM D 1500-58 T, elle est techniquement équivalente à la norme NF T 60-104. Elle décrit un procédé visuel de détermination de la couleur d'une grande variété de produits pétroliers.

### Principe de la norme

La détermination de la couleur s'effectue en comparant par transparence les échantillons à l'état liquide avec des étalons de verres colorés.

### Mode opératoire

Placer l'éprouvette d'essai garnie de l'huile à examiner, dans le compartiment de droite et dans l'autre compartiment, une éprouvette d'essai remplie d'eau distillée (voir annexe V). Les couvrir avec les caches, allumer la lampe à lumière du jour artificielle, et comparer la couleur de l'huile avec celle des verres colorés.

Les résultats sont montrés dans le tableau n°15.

Tableau N°15: Couleur des huiles avant et après oxydation

Couleur de l'huile			
Huile de base		Huile commerciale 20W50 super	
Avant oxydation	Après oxydation	Avant oxydation	Après oxydation
1,5	8	5	8

La figure 17 montre la variation de la couleur de l'huile avant et après oxydation.

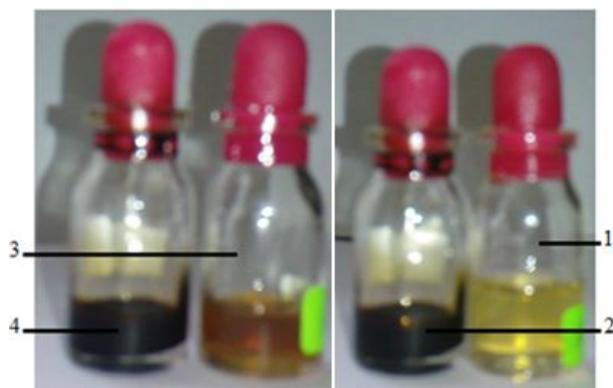


Fig.17: Couleur des huiles avant et après oxydation

- 1 : l'huile de base avant oxydation.
- 2 : l'huile de base après oxydation.
- 3 : l'huile formulée avant oxydation.
- 4 : l'huile formulée après oxydation.

### Argumentation

Avant l'oxydation: la couleur détermine la qualité de l'huile, elle est claire pour les huiles de base, mais cette couleur devient foncée pour les huiles formulées à cause des additifs.

Après oxydation: le noircissement observé de l'huile de base est dû aux produits oxygénés. Celui de l'huile formulée est dû à la présence de quelques additifs comme les amines aromatiques.

## VI.2.7. Détermination de l'indice de CONRADSON

### Objet de la norme

La norme ASTM D 189-61, qui est techniquement équivalente à la norme NF T 60- 110, a pour objet la détermination de la quantité de coke résultant de la pyrolyse d'un produit pétrolier dans des conditions normalisées. Elle intéresse principalement les produits du pétrole relativement non volatils qui se décomposent partiellement par distillation à la pression atmosphérique (huiles, gas-oils, combustibles liquides).

### Principe de la méthode

On introduit une masse connue de produit à examiner dans un creuset que l'on chauffe dans des conditions normalisées. Après refroidissement, l'augmentation de masse du creuset représente le « résidu CONRADSON »

### Appareillages et mode opératoire

Placer deux billes en verre de 2,5 mm de diamètre dans le creuset « A » contenant déjà environ 8 g de produit à essayer. En suite placer ce creuset au centre du creuset « B ».

Niveler la couche du sable du creuset « D » et placer en son centre le creuset « B ». poser ensuite les couvercles des creusets « B » et « D », le couvercle de ce dernier étant posé assez librement pour permettre l'évacuation des vapeurs.

Sur le support « K » placer le triangle métallique, et sur celui-ci le bloc isolant « G », puis dans l'ouverture centrale de « G » placer le creuset « D » qui repose ainsi sur le triangle. Couvrir le tout avec la hotte « H » afin d'obtenir une répartition uniforme de chaleur pendant l'opération (voir annexe VI).

Allumer et appliquer le bruleur avec une grande flamme de sorte que La durée de la période dite de pré ignition soit de dix minutes  $\pm$  une minute et demie (un temps plus court déterminerait une distillation trop rapide qui ferait déborder le liquide et donnerait une flamme trop haute). Quand la fumée apparaît au-dessus de la cheminée, déplacer le bruleur de sorte que sa flamme vienne lécher le coté du creuset « D », afin d'enflammer les fumées qui s'échappent; cesser alors le chauffage temporairement et avant de replacer le bruleur, régler le gaz de sorte que la flamme déborde de la cheminée sans dépasser le repère « I ». Augmenter le chauffage si la flamme n'apparaît plus au-dessus de la cheminée. La durée de combustion des vapeurs est de treize minutes  $\pm$  une minute.

Quand les vapeurs ont cessé de bruler et qu'il n'apparaît plus de fumée bleue, régler le bruleur pour maintenir le chauffage comme au début de l'opération, afin d'amener le fond et la partie inférieure du creuset « D » au rouge cerise et l'y maintenir pendant sept minutes.

La durée totale de chauffage est de trente minutes  $\pm$  deux minutes, ce qui constitue une limitation additionnelle aux tolérances relatives aux périodes de pré ignition et de combustion.

Ensuite, enlever le bruleur et laisser refroidir l'appareil jusqu'à disparition de la fumée ; puis au bout de quinze minutes environ enlever le couvercle du creuset « B ». Enlever alors le creuset « A » avec des pinces, le placer dans un dessiccateur et après refroidissement, le peser.

Calculer le pourcentage en masse du résidu rapporté au prélèvement original.

Le résidu CONRADSON de l'échantillon est calculé suivant la formule (6.7):

$$R = \frac{A.100}{M}\% \quad \dots\dots\dots (6.7)$$

Avec            A = c'est la différence entre la masse finale et la masse initiale du creuset « A »  
                   en gramme.  
                   M = c'est la masse de la prise d'essai en gramme.

Les valeurs sont exprimées dans le tableau n°16.

Tableau N°16 : Résidu Conradson des échantillons

résidu de Conradson %			
Huile de base		Huile commerciale 20W50 super	
Avant oxydation	Après oxydation	Avant oxydation	Après oxydation
0,12	2	1,37	3,66

### Argumentation

L'indice de Conradson est beaucoup plus élevé dans le cas de l'huile formulée. Cette valeur est due à la présence d'additifs dont la température de commencement de décomposition est de 360°C, (cas des succinimides), et une température maximale de décomposition de 450°C.

## VI.2.8. Pertes en masse

### VI.2.8.1. Pertes en masse de l'huile

Les résultats de la perte en masse de l'huile est reporté dans le tableau N°17.

Tableau N°17 : Pertes en masse de l'huile

Pertes de masse en %	
Huile de base	Huile commerciale 20W50 super
7,45	8,19

### Argumentation

En comparant les pertes en masse de l'huile, elles sont plus grandes dans le cas de l'huile formulée, que l'huile de base. Les pertes en masse sont dues aux réactions de craquage (décomposition) des produits relativement lourds en produits légers.

Les pertes en masse dans le cas de l'huile de base, s'expliquent par la formation des radicaux libres. Ces derniers vont directement s'oxyder en présence d'oxygène pour former de produits oxygénés non volatils. Par contre pour l'huile formulée, les radicaux libres formés au cours du craquage sont inhibés par les additifs antioxydants, qui vont se transformer soit en produits stables, soit en produits volatiles, ce qui explique la perte en masse élevée.

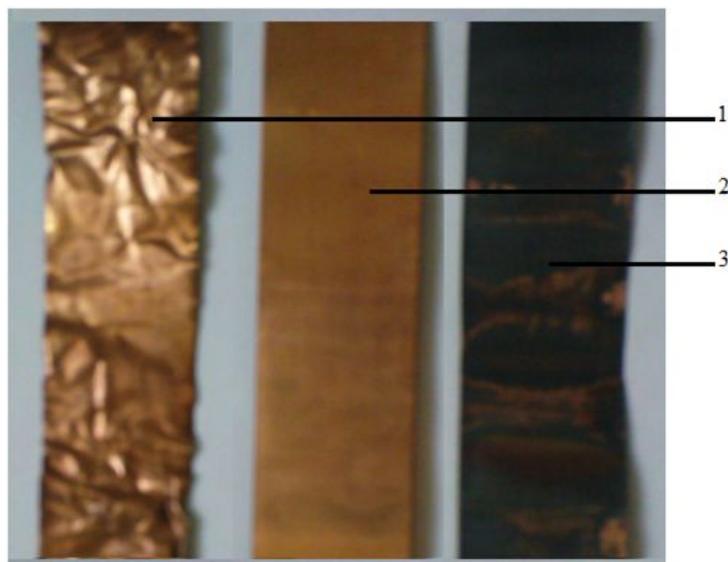
### VI.2.8.2. Pertes en masse de la plaque de cuivre

Les résultats de la perte en masse de la plaque de cuivre est reporté dans le tableau N°18.

Tableau N° 18 : Pertes en masse de la plaque de cuivre

Pertes de masse en %	
Huile de base	Huile commerciale 20W50 super
1,72	0,51

La figure 18 représente une photo qui montre le phénomène de corrosion des plaques de cuivre.



- 1 : plaque de cuivre introduite dans l'huile formulée.
- 2 : plaque de cuivre neuve.
- 3 : plaque de cuivre introduite dans l'huile de base.

Fig. 18: Les plaques de cuivre avant et après oxydation

## Argumentation

Les pertes en masse de la plaque de cuivre caractérisent la propriété anticorrosive. D'après les résultats obtenus, ces pertes sont beaucoup plus élevées dans le cas de l'huile de base que dans celui de l'huile formulée.

Il est connu que les pertes en masse de cuivre sont en relation directe avec le phénomène de corrosion. Ce phénomène s'accélère en milieu acide, qui est favorisé dans notre cas par l'huile de base, cela explique la faible perte en masse de la plaque de cuivre immergée dans l'huile formulée.

### VI.3. Analyse spectrale des échantillons

Afin de mieux évaluer l'influence de l'oxydation sur les huiles moteurs, quelques échantillons prélevés au cours du test d'oxydation (pour l'huile commerciale ainsi que pour l'huile de base) ont été analysés par le spectromètre Infra Rouge.

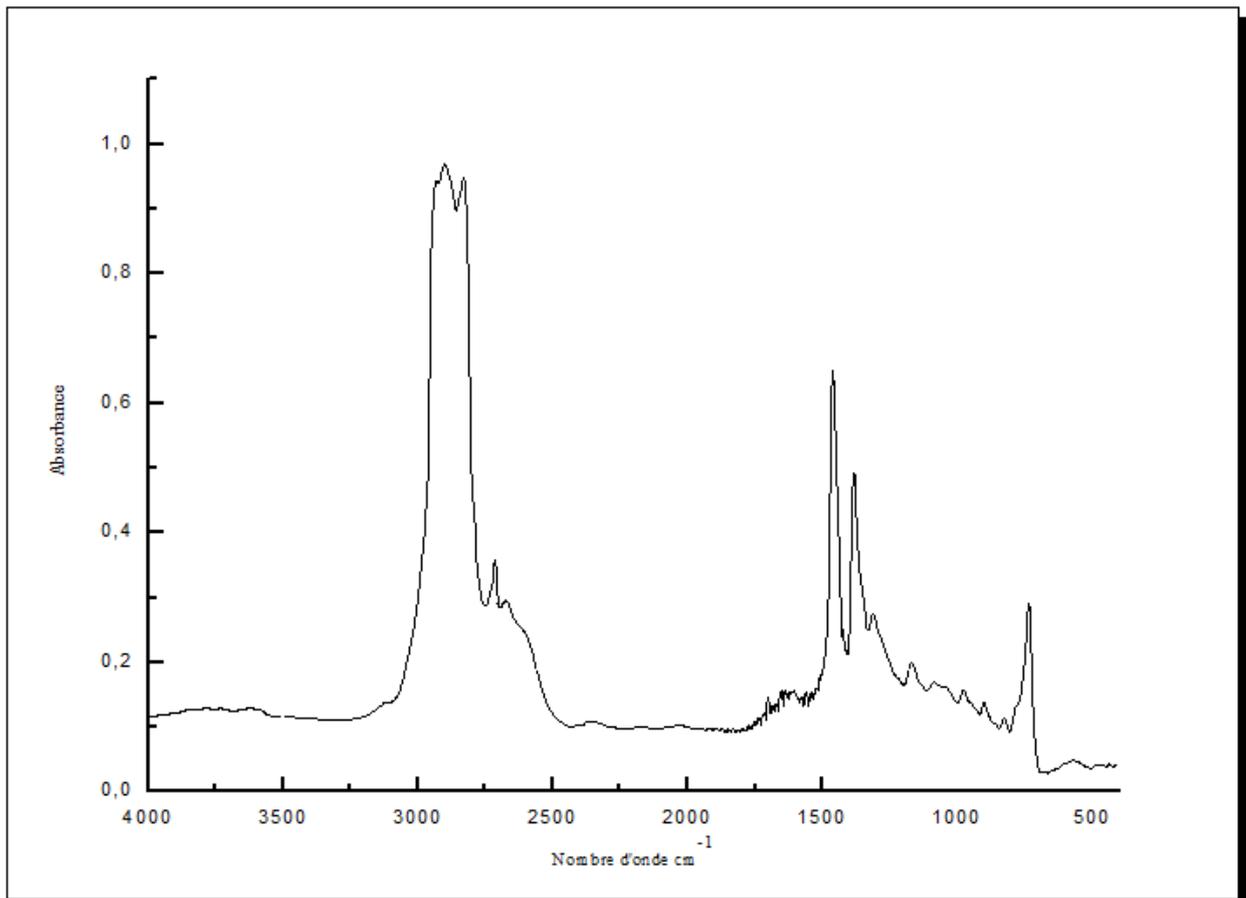
Un intervalle de dix heures a été choisi pour la sélection des échantillons.

Les analyses Infra Rouge des échantillons ont été réalisées au niveau du Laboratoire de Chimie au sein de l'Ecole Militaire Polytechnique (E.M.P) à Bordj-El Bahri.

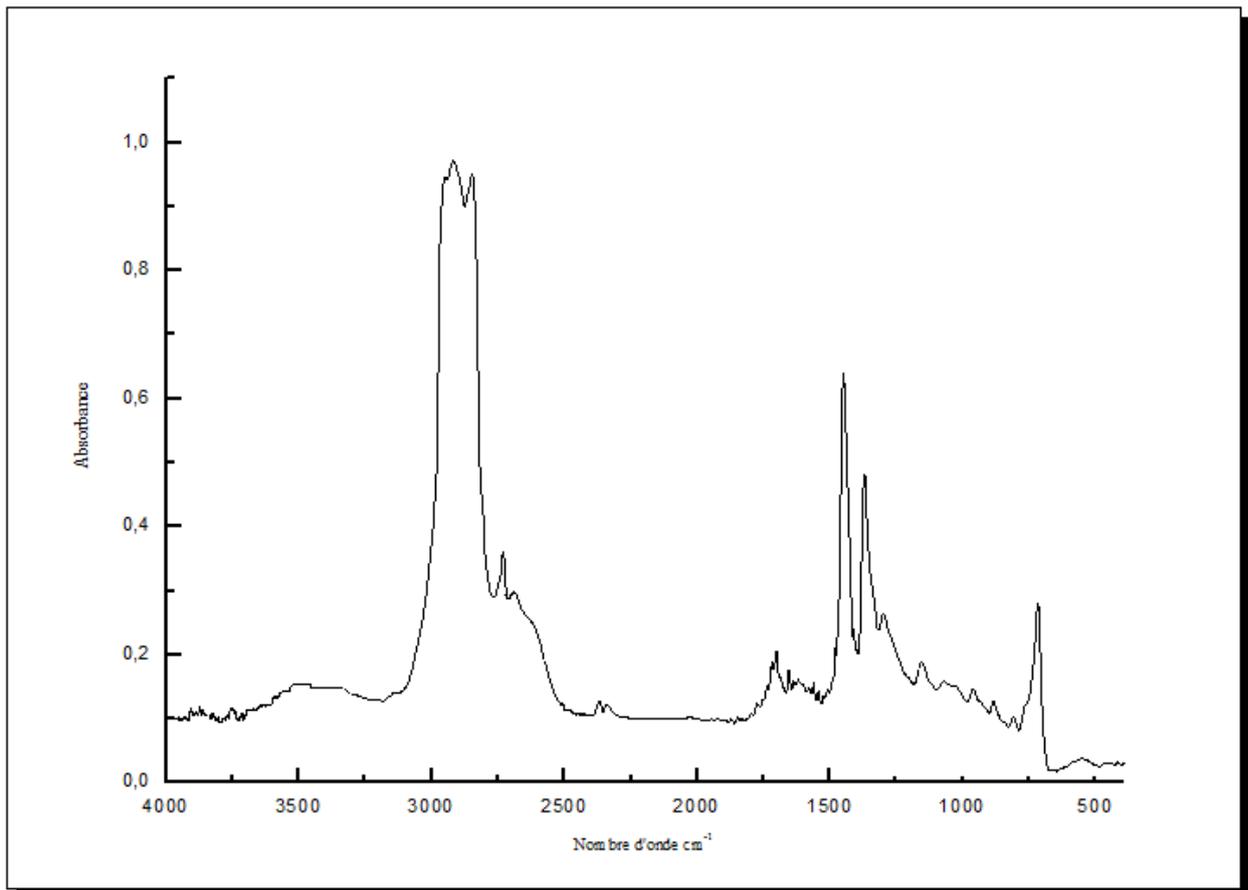
#### Mode opératoire

Une goutte de l'échantillon est étalée soigneusement sur deux pastilles (ou fenêtres), préparées avec 200mg de Kbr chacune, introduite ensuite dans le compartiment d'échantillonnage du spectromètre infrarouge, avec un nombre de scan de 60. Il est à noter que l'appareil est appelé FTIR 4800 spectromètre de marque **SHIMADZU**.

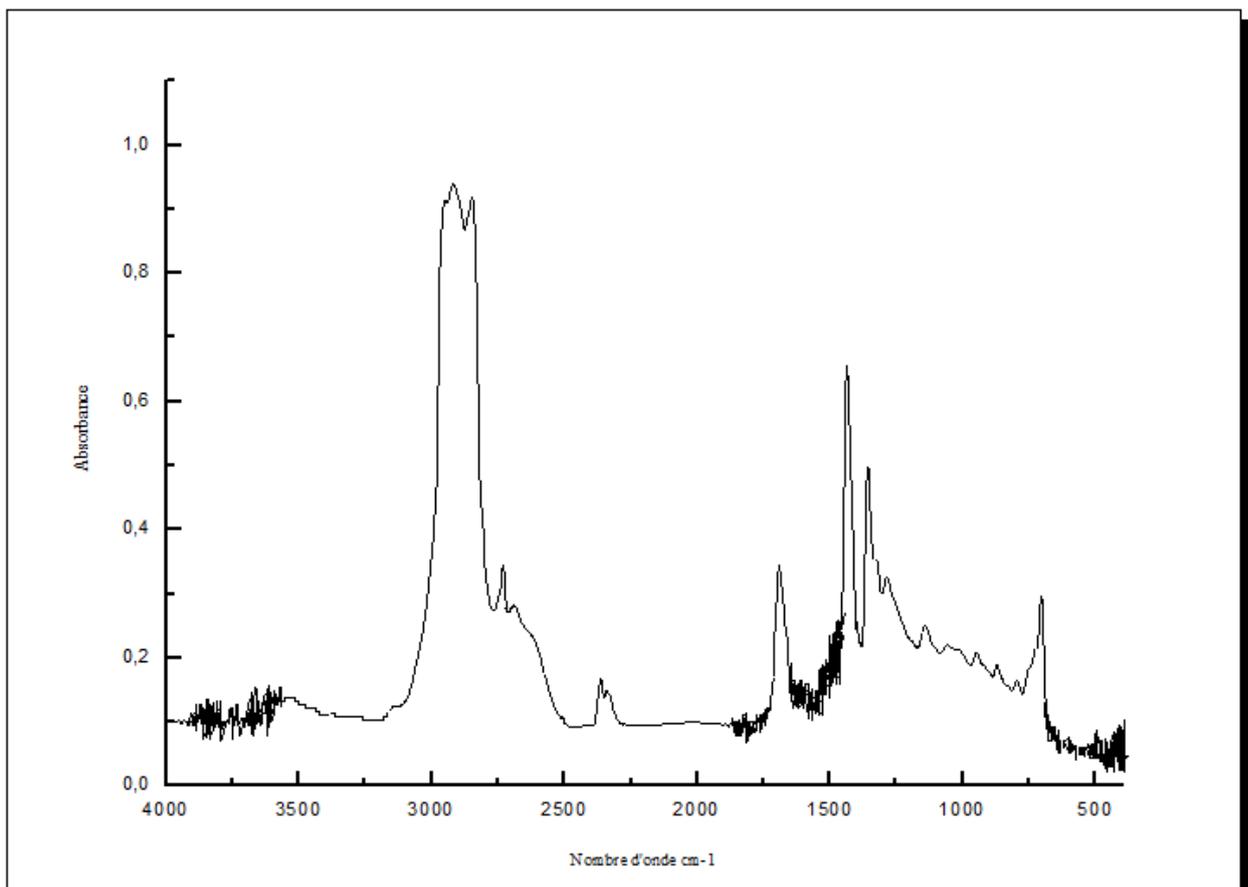
Les résultats d'analyse spectrale sont illustrés dans les spectres IR.



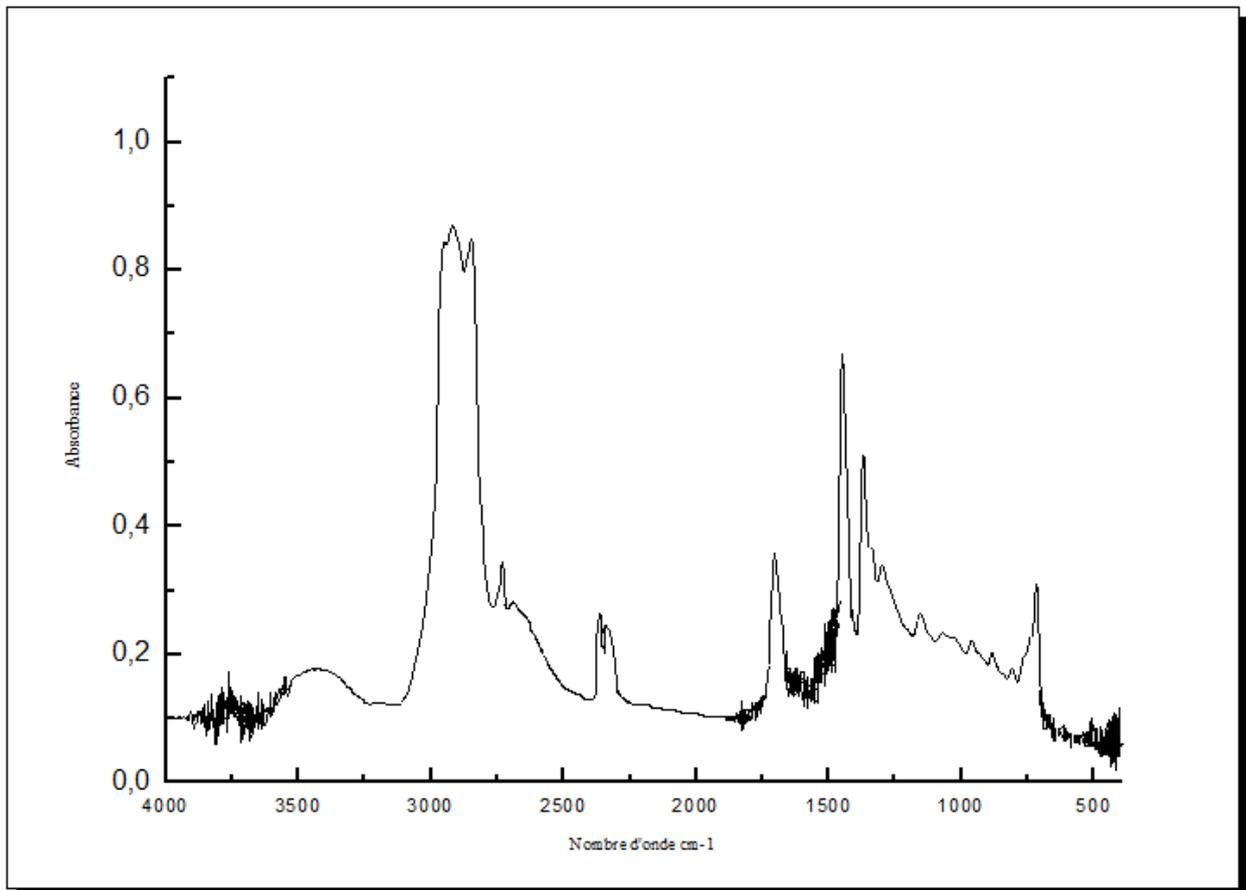
Spectre IR "huile de base 0h d'oxydation"



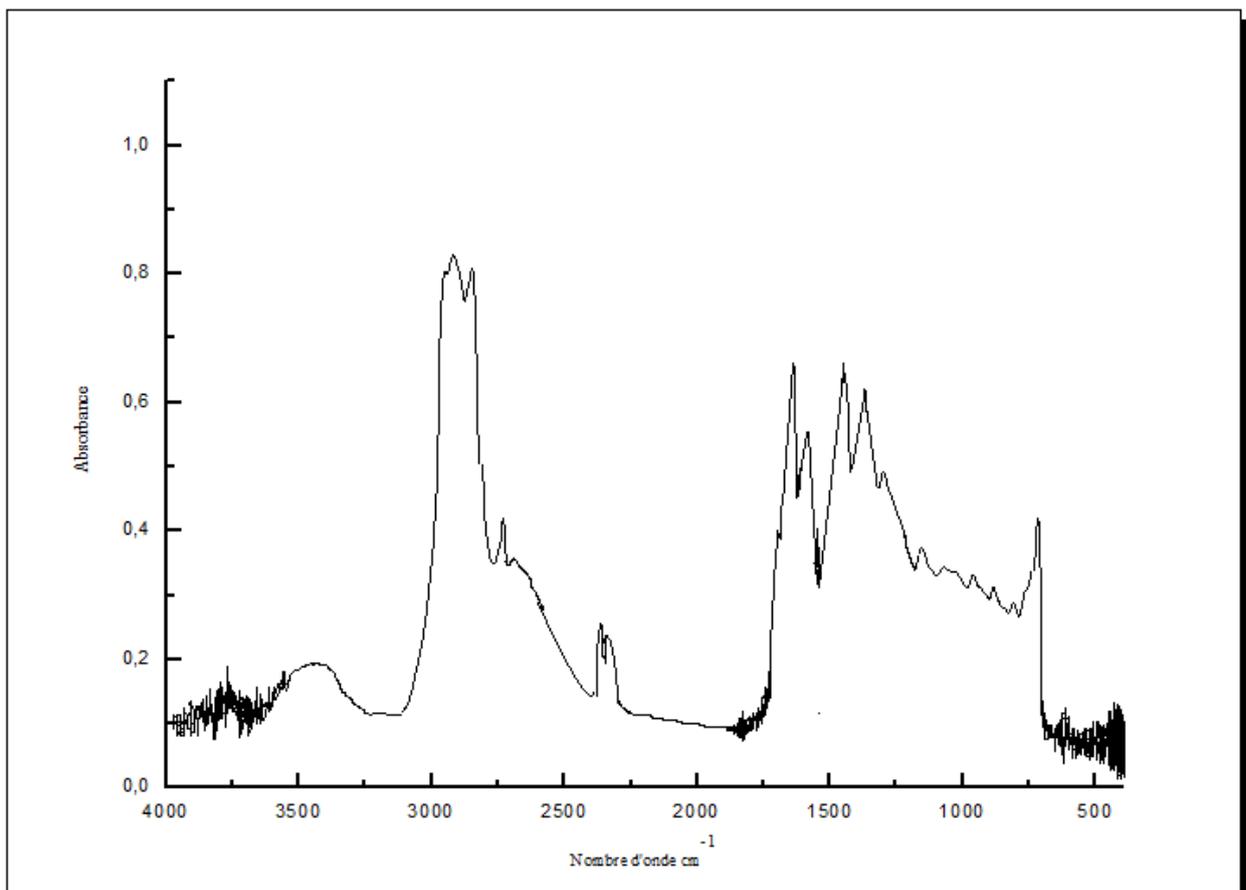
Spectre IR "huile de base après 10h d'oxydation"



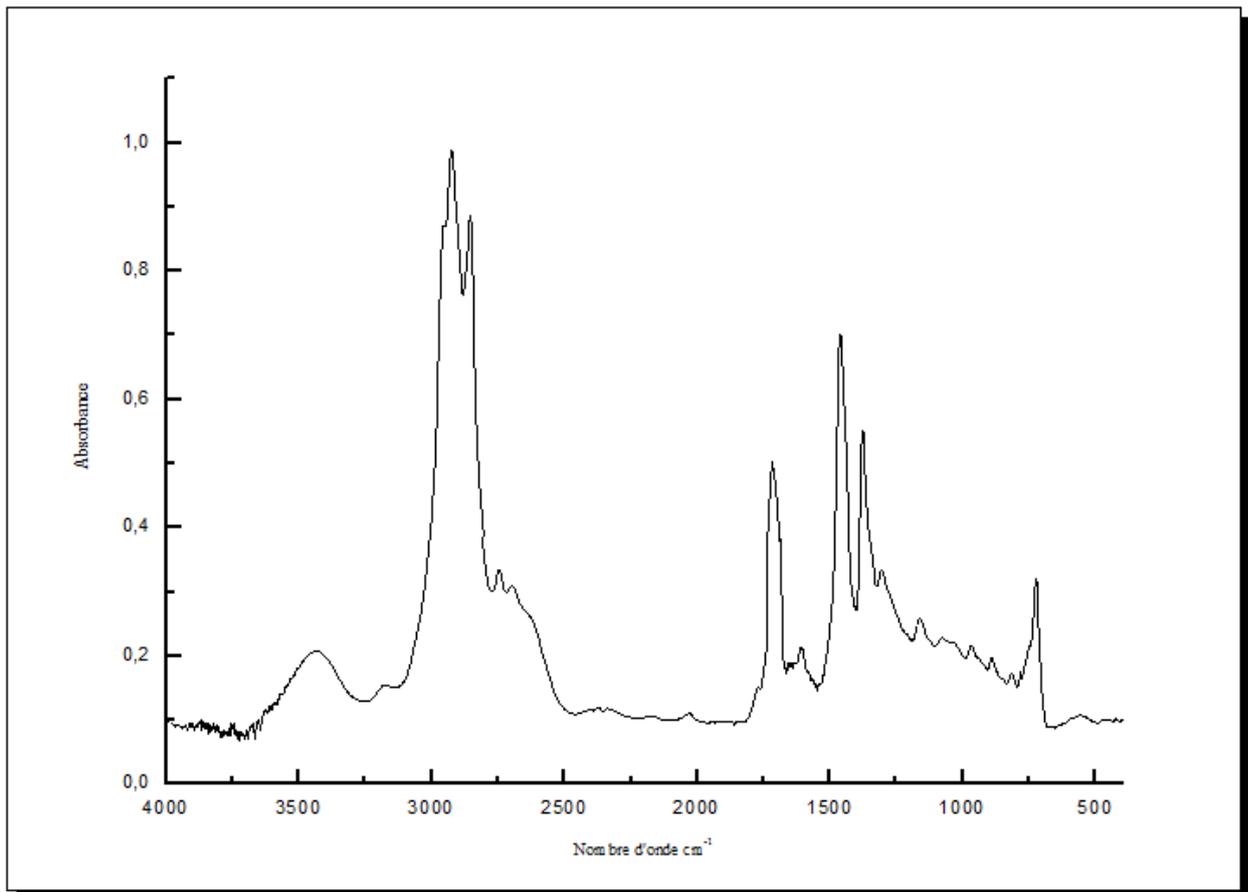
Spectre IR "huile de base après 20h d'oxydation"



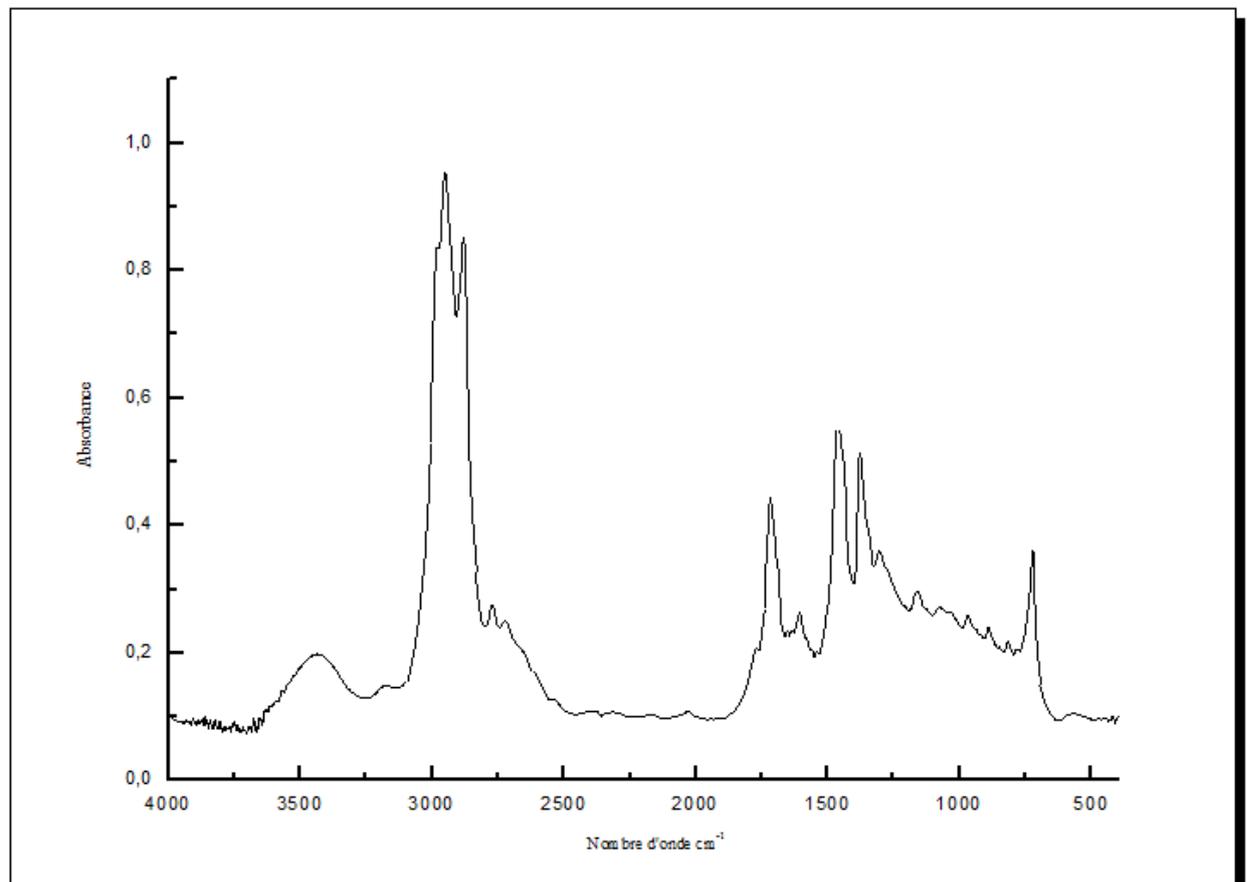
Spectre IR "huile de base après 30 h d'oxydation"



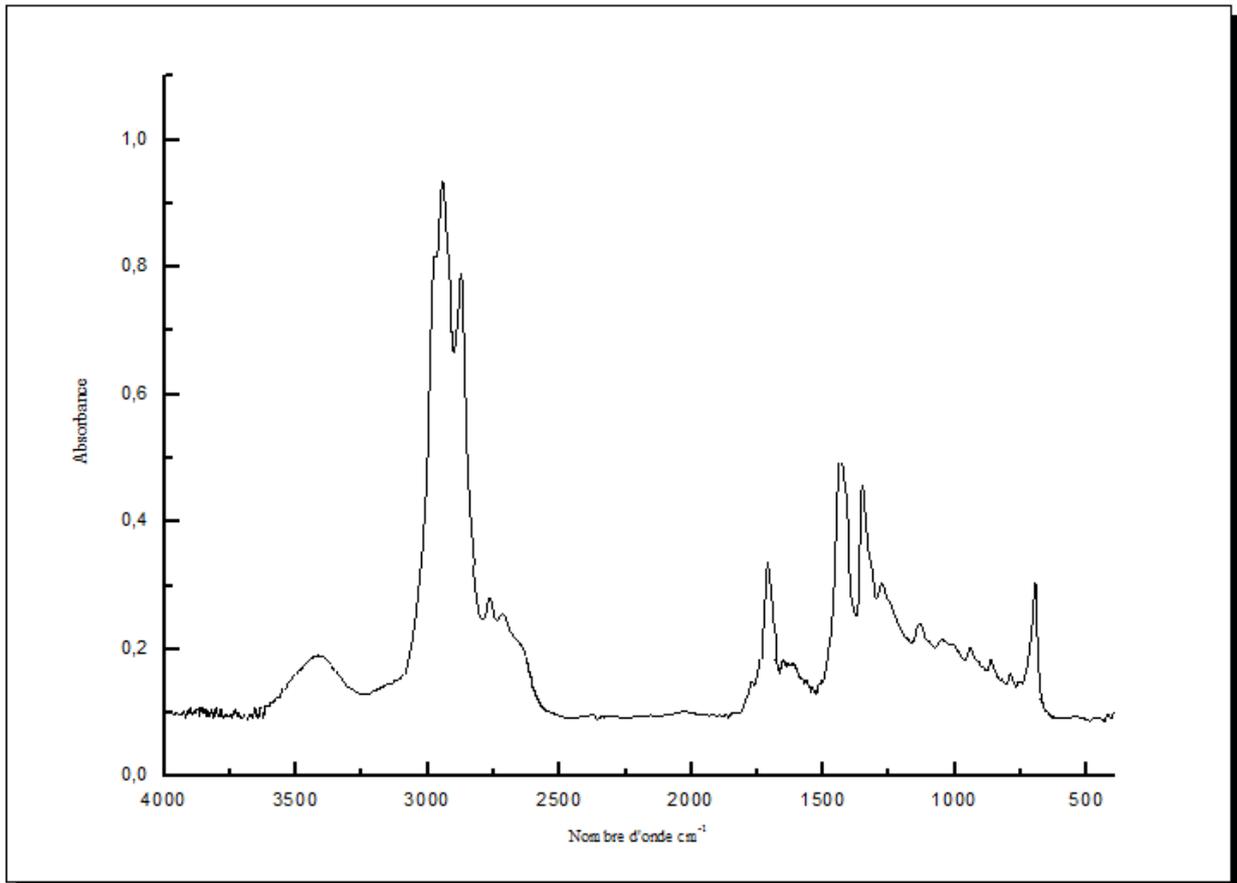
Spectre IR "huile de base après 40 h d'oxydation"



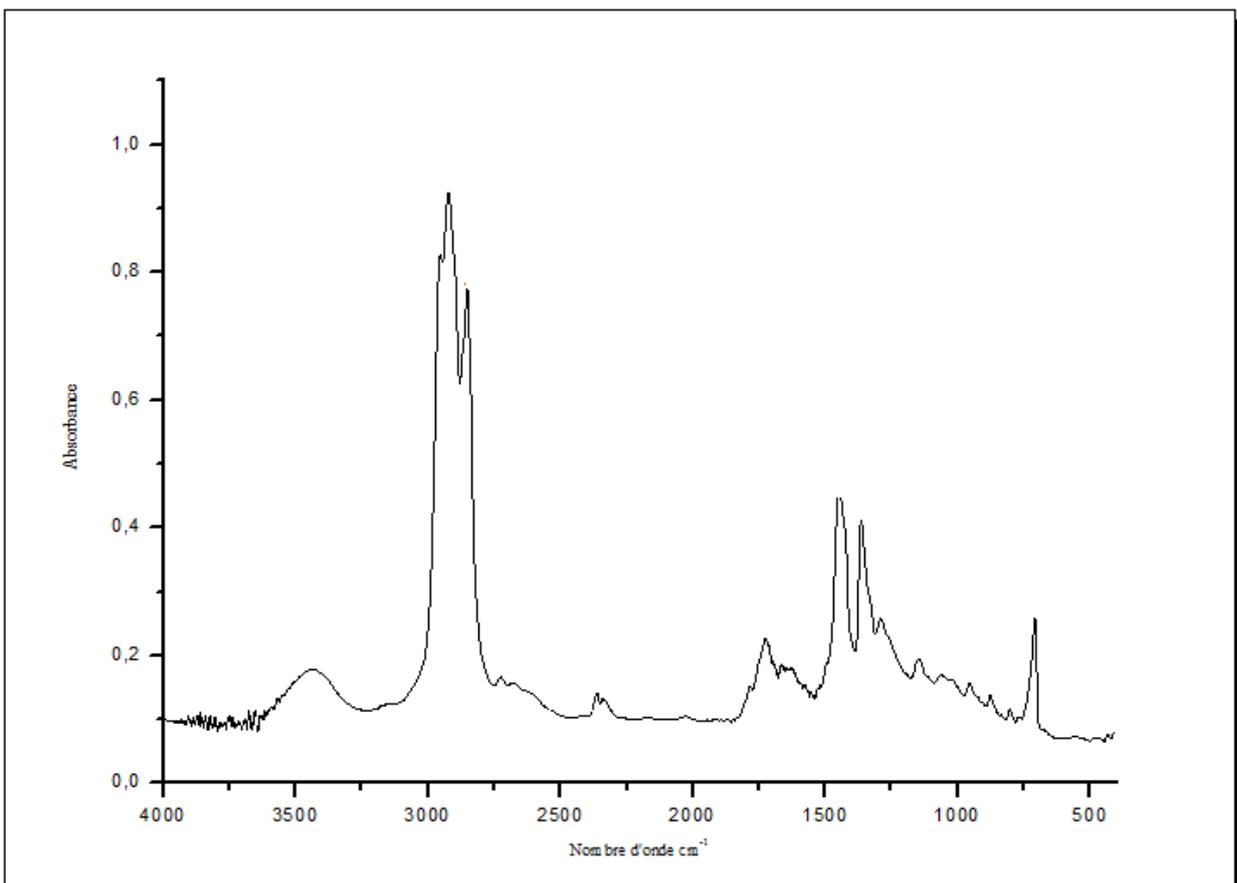
Specre IR "huile formulée à 0 h d'oxydation"



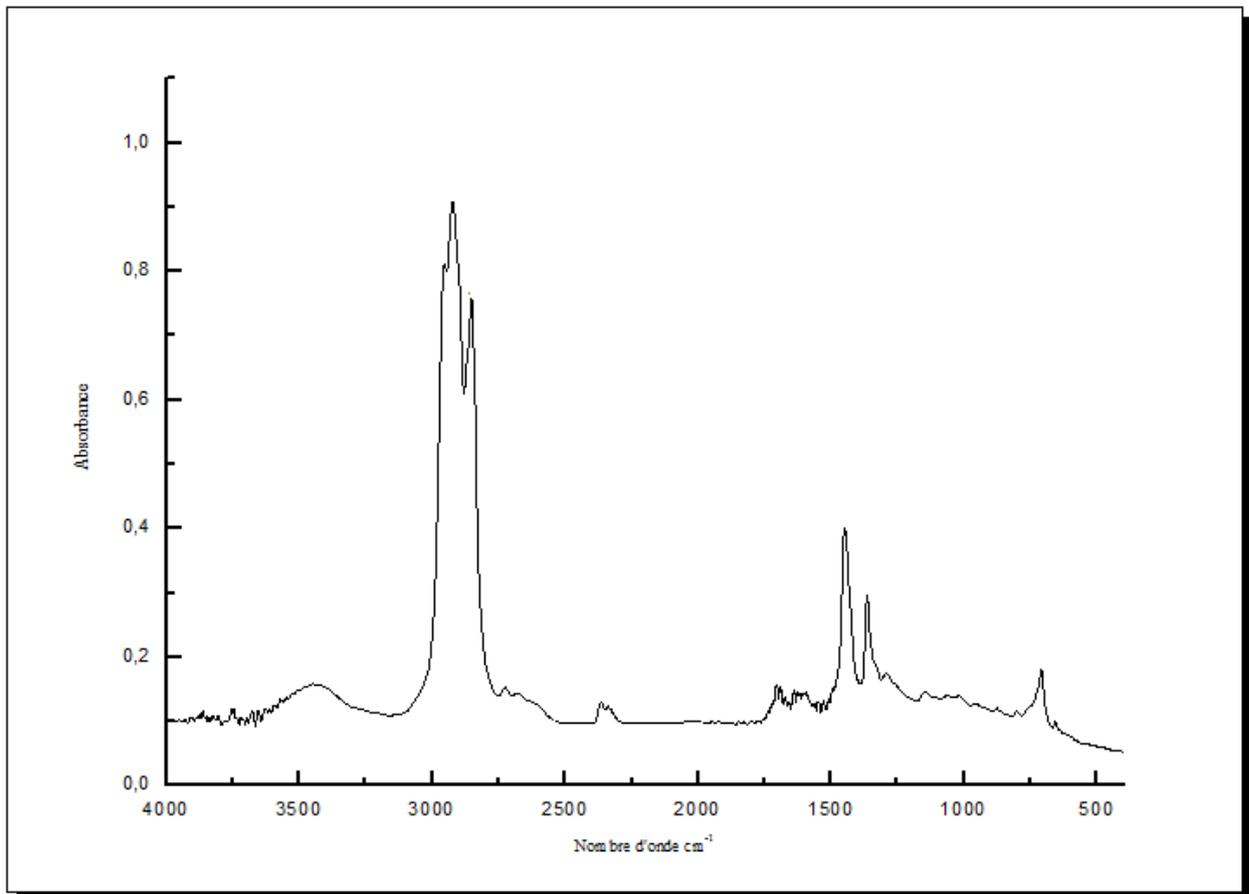
Specre IR "huile formulée après 10h d'oxydation"



Spectre IR "huile formulée après 20 h d'oxydation"



Spectre IR "huile formulée après 30h d'oxydation"



Spectre IR "huile formulée après 40 h d'oxydation"

Pour l'huile de base, le spectre infra rouge indique l'apparition des bandes d'absorption caractérisant des groupements fonctionnels oxygénés (groupements hydroxyles et groupements carbonyles), caractérisant la présence d'acides carboxyliques, et des bandes d'absorption d'aromatiques et des doubles liaisons. Concernant l'huile formulée, les bandes d'absorption caractérisant le noyau aromatique, et la double liaison, deviennent plus fortes.

L'apparition de la bande d'absorption relative à la double liaison, indique la présence d'oléfines obtenues par craquage. Par contre pour celle des noyaux aromatiques, on déduit qu'elle est due à la réaction de condensation.

# *Conclusion générale*

## Conclusion générale

Il a été procédé à l'étude du comportement à l'oxydation des huiles lubrifiantes algériennes. Le choix s'est porté sur une huile de base et une huile formulée.

D'après les résultats obtenus, on peut dire que l'huile de base algérienne est composée d'un mélange d'hydrocarbures relativement à bas poids moléculaire, possédant une haute stabilité thermique. Cette haute stabilité peut être expliquée par une composition optimale en hydrocarbures aromatiques.

Tenant compte du procédé de traitement de l'huile de base, les hydrocarbures paraffiniques à longues chaînes sont éliminés par le processus de déparaffinage, d'où on déduit que les hydrocarbures paraffiniques présents dans l'huile traitée sont à bas poids moléculaire. Les hydrocarbures paraffiniques à structures ramifiées sont relativement moins stables par rapport aux hydrocarbures paraffiniques à structures linéaires.

Tenant compte aussi d'un bon indice de viscosité pour l'huile de base qui est de  $IV = 98$ , on peut déduire que l'huile de base renferme plus d'hydrocarbures paraffiniques linéaires à bas poids moléculaire.

Concernant l'huile formulée, on constate qu'elle contient une quantité très faible d'additifs antioxydants, ce qui est en relation directe avec la haute stabilité de l'huile de base, et une teneur relativement grande d'additifs améliorants l'indice de viscosité.

Le phénomène de corrosion observé au niveau de la plaque de cuivre immergée dans l'huile formulée, montre que la teneur en additifs antioxydants n'est pas optimisée. Pour améliorer les propriétés antioxydante et anticorrosive, il est judicieux d'augmenter la quantité et de modifier la composition d'additifs antioxydants. L'augmentation de la quantité d'additifs antioxydants jusqu'à une valeur optimale augmente la stabilité de l'huile à l'oxydation.

Les additifs qui agissent sur la viscosité sont bifonctionnels. Ils sont en même temps des additifs améliorants l'indice de viscosité et des additifs dispersants (les succinimides). A la fin du test d'oxydation, la formation d'un résidu est pratiquement absente (teneur très faible), cela implique qu'il est nécessaire d'utiliser une teneur relativement faible des additifs dispersants.

Dans ces conditions, l'huile devient beaucoup plus performante.

## Références bibliographiques

- [1]: Gilbert Drouin, « Eléments de machine », 2<sup>ème</sup> Edition, Canada, (1986), p. 373–387.
- [2]: J. AYEL et M. BORN, « Lubrifiants et fluides pour l'automobile », Editions Technip, France, 1998, p. 21-43.
- [3]: Wikipédia, l'encyclopédie libre.  
[http://fr.wikibooks.org/wiki/Tribologie/Lubrifiants/Lubrifiants\\_liquides](http://fr.wikibooks.org/wiki/Tribologie/Lubrifiants/Lubrifiants_liquides).
- [4]: BERNARD J. HAMROCK, STEVEN R. SCHMID, Bo O. JACOBSON, « Fundamentals of fluid film lubrication », 2<sup>ème</sup> Edition, U.S.A, 2004, p. 2, 8-13.
- [5]: Xavier MALEVILLE, « Phénomènes d'oxydation des lubrifiants pour moteurs à essence fonctionnant à haute température », France, 1993, p. 12-17.
- [6]: FRANÇOIS AUDIBERT, « Les huiles usagées, reraffinage et valorisation énergétique », Edition Technip, France, 2002, p. 10-15.
- [7]: Heinz P. Bloch, « Practical Lubrication for Industrial Facilities », U.S.A., 2000, p. 25.
- [8]: JEAN-PIERRE WAUQUIER, JEAN-PIERRE FAVENNEC, « Le raffinage du pétrole: Pétrole brut, produits pétroliers, schémas de fabrication », Edition Technip, vol.1, Paris, 1994, p. 283, 285, 291.
- [9]: Ronald Breslow, « La chimie aujourd'hui et demain: une science centrale, utile et créative », Belgique, 2001.
- [10]: Surinder Parkash, « Petroleum Fuels Manufacturing Handbook: Including Specialty Products and Sustainable Manufacturing Techniques », USA. 2009, p. 211.
- [11]: Jeanne Mager Stellman, « Encyclopédie de sécurité et de santé au travail », Volume 3, Genève, 2000, p. 82.39.
- [12]: George W. Mushrush, J. G. Speight, « Petroleum products: instability and incompatibility », USA, 1995, p. 276.
- [13]: JEAN PAUL CANSÉLIER, « Energie et formulation », Les cahiers de formulation, vol. 13, Edition EDP Sciences, France, 2005, p. 61-62.
- [14]: S.A.E Handbook, « Engines, Fuel and Lubricants », Volume 3, 1983.
- [15]: W. L. Robertson, W. S. Robertson, « Lubrication in practice », 2<sup>ème</sup> Edition, UK, 1984, p. 32-34.
- [16]: Vasily Simanzhenkov, Raphael Idem, « Crude Oil Chemistry », USA, 2003.
- [17]: Salvatore J. Rand, « Significance of tests for petroleum products », Bridgeport, NJ, 2003, p. 132.

- [18]: R. M. Mortier, S. T. Orszulik, « Chemistry and Technology of Lubricants », 2eme Edition, UK, 1997, p.11-12.
- [19]: MICHAEL JOHN NEALE, « Lubrication and reliability handbook », U.S.A. 2001.
- [20]: J. F. Le Page, « Catalyse de contact: conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels », Editions Technip, France, 1978, p.537-538.
- [21]: D. M. PIRRO, A. A. WESSOL, J.GEORGE WILLS, « Lubrication fundamentals », 2<sup>eme</sup> Edition, Virginia, 2001.
- [22]: Thomas Christian Thomsen, « The Practice of Lubrication: An Engineering Treatise on the Origin, Nature and Testing of Lubricants, Their Selection, Application and Use », 2010, p. 5.
- [23]: G. Heinrich, « Petroleum refining », volume 1, Edition Technip, Paris, 1995.
- [24]: Jean Frêne, D.Nicolas, B.Degueurce, « Hydrodynamic lubrication: bearings and thrust bearings », Tribology series, 33, 1997, p. 27.
- [25]: Sequeira, A. Jr., « An Overview of Lube Base oil Processing » Pre-prints Division of Petroleum Chemistry, ACS, 37(4), p. 1992, 1286-1292.
- [26]: JAMES G. SPEIGHT, « Handbook of petroleum product analysis », volume. 160, New Jersey, 2002, p. 269.
- [27]: J. AYEL, « les lubrifiants », I.F.P., Rapport E.N.S.P.M, réf. 36976, mars 1989.
- [28]: L.F. CHO, « Oxidative behavior of hydrocarbon lubricants », Ph.D., 1982.
- [29]: François Audibert, « Waste engine oils: rerefining and energy recovery », UK, 2006, p. 8- 9.
- [30]: M. BORN, T. HERMAN, M. MORET, Y. FORTIN, P. PULVIN, A. TREIL, « Les bases pour les lubrifiants du future- les réponses du raffinage et une des réponses de la chimie », communication en octobre 1992.
- [31]: Leslie R. Rudnick, Ronald L. Shubkin, « Synthetic lubricants and high-performance functional fluids », 2<sup>eme</sup> Edition, USA, 1999, p. 4.
- [32]: D. S. J. Jones, Peter R. Pujadó, « Handbook of petroleum processing », Netherland, 2006, p. 486-487.
- [33]: Olivier Allo, Pascale Blanc, Marie-Ange Dalmasso, « Pharmacie galénique BP », 2<sup>eme</sup> Edition, 2005, p. 21.
- [34]: A. R. LANSDOWN, « Lubrication and lubricant selection: a practical guide », 3<sup>eme</sup> Edition, U.K. 2004, p. 31, 32-35.
- [35]: Jean-Louis Ligier, « Lubrification des paliers moteurs », Edition Technip, paris, 1997, p. 7.
- [36]: Theo Mang, Wilfried Dresel, « Lubricants and Lubrication », 2<sup>eme</sup> Edition, Germany, 2007, p. 88.

- [37]: Gwidon W. Stachowiak, Andrew W. Batchelor, « Engineering Tribology », USA, 2005, p. 81.
- [38]: George E. Totten, « Handbook of Lubrication and Tribology », volume I, 2<sup>ème</sup> Edition, USA, 2006, p. 11.
- [39]: R. Keith Mobley, « Maintenance fundamentals », 2<sup>ème</sup> Edition, USA, 2004.
- [40]: George E. Totten, « Handbook of hydraulic fluid technology », USA, 2000, p. 796,809,811
- [41]: Jean AYEL, « Lubrifiants, Additifs à action chimique », Techniques de l'ingénieur, traité Génie mécanique, BM 5 343, Paris, 1996.
- [42]: E. Richard Booser, « Tribology data handbook », USA, 1997, p. 117.
- [43]: Leslie R. Rudnick, « lubricant additives, chemistry and applications », USA, 2003, p. 29, 30
- [44]: Qinggao Ma, Naugatuck, « lubricating oil composition », USA pat. N° 2007 /0123438 A1, May 31, 2007, p. 1.
- [45]: AYEL (J.), « Lubrifiants. Propriétés et caractéristiques », Techniques de l'ingénieur, B 5 340, Paris, 1996.
- [46]: J. F. Ford, « Lubricating oil additives– a chemist's eye view », J. Inst. Petrol.1968, 54, 198.
- [47]: Mervin H. Jones, Douglas Scott, « Industrial Tribology: the practical aspects of friction, lubrication, and wear », Netherlands, 1983, p. 249-265.
- [48]: FIRAS AWAJA, DUMITRU PAVEL, « Design Aspects of Used Lubricating Oil Rerefining », Netherlands, 2006, p. 6.
- [49]: W. J. Bartz, (Ed.), « Additive für Schmierstoffe », Bd. 2, Vincent Verlag, Hannover, 1986, S.161ff.
- [50]: Mark Edward Okazaki, Tom Opstal, Sabine M. Elias, « turbine oil composition method for making thereof », USA pat. N° 2008/0096779 A1, April 24, 2008, p. 1.
- [51]: John J. McKetta, Rayford Anthony, « Encyclopedia of chemical processing and design », Volume 2, USA, 2001, p. 79- 93.
- [52]: Jean Briant, Jacques Denis, Guy Parc, « Propriétés rhéologiques des lubrifiants », Edition Technip, paris, 1985, p. 196- 212.
- [53]: U. F. Schdel, « Automatic Transmission Fluids, Int. Tribology Colloquium », TAE Esslingen, Vol. 3, 22.7–1, 1992.
- [54]: Omeis, H. Pennewiß, « ACS Polymer Preprints », 1994, 35, (2), 714.
- [55]: I.F.P., « Les Lubrifiants moteur: pertes par frottement et usure », Edition Technip, paris, 1979, p. 7, 8.

[56]: Akihiro Matsuda, Royousuke Kaneshige, Satoshi Ikeda, Keiji Okada, « Viscosity modifier for lubricating oils, additive composition for lubricating oils, and lubricating oils compositions », USA pat. N° 2007/0249508 A1, October 25, 2007, p. 1.

[57]: M.J. Satriana, « Synthetic Oil and Lubricating Additives », Chemical Technology review N° 207, NDC, park ridge (NJ) USA, 1982.

[58]: T.W. Selby, « The non-Newtonian characteristics of lubricating oils », ASLE Trans. 1958, 1, 68–81.

[59]: M. Fontanille, Y. Gnanou, « Chimie et physico-chimie des polymères », Dunod, Paris 2002.

[60]: Jean AYEL, « Lubrifiants, Additifs à action physique ou physiologique », Techniques de l'ingénieur, traité Génie mécanique BM 5 344, Paris 1996.

[61]: SQARizvi, « Lubricant additives and their functions ». In SD Henry, ed. Metals handbook, Tenth Ed. 1992, p. 98–112.

[62]: KU Ingold. « Inhibition of autoxidation of organic substances in liquid phase ». Chem Rev 61, 563–589, 1961.

[63]: Bernard Damin, Daniele Eber, Pierre Hoornaert, Claude Rey, « Additives for Lubricating oil, Their process of preparation and lubricating compositions containing them », USA pat. N° 4,834,892, May 30, 1989, p. 1.

[64]: ASchilling. « Motor Oils and Engine Lubrication », London: Scientific Publications, 1968.

[65]: WC Gergel, « Lubricant additive chemistry ». Presented at the International Symposium on Technical Organic Additives and Environment, Interlaken, Switzerland, May 24–25, 1984.

[66]: « Preparation of overbased magnesium sulfonates », U.S. Patent 4,148,740 (4/10/79). VJ Cease, GR Kirk).

[67]: Timothy R. Erdman, « Dispersant Lubricating Oil Additives », USA pat. N° 4,521,319, juin 4, 1985, p.1.

[68]: MJ Covitch, BK Humphrey, DE Ripple, « Oil Thickening in the Mack T-7 engine test—fuel effects and the influence of lubricant additives on soot aggregation ». Presented at SAE Fuels and Lubricants Meeting, Tulsa, OK, Oct. 23, 1985.

[69]: SQA Rizvi, « Additives and additive chemistry ». Accepted for publication in the ASTM Manual on Fuels and Lubricants, to be published in 2003.

[70]: W. B\_ttcher, H. Jost, SAE Technical Paper, 912410, 1991.

[71]: BORN (M.), MARCHAND (P.), « Lubrifiants moteurs », Journées d'études AFTP-SIA, Paris, 4 mai 1982.

[72]: « Color Index International, Pigments and Solvent Dyes », The Society of Dyers and Colourists, Bradford, West Yorkshire, UK. 1997.

- [73]: C.H. BAMFORD, C.F.H. TIPPER, « Liquid Phase Oxidation », volume 16, Netherlands, 1980, p. 1, 70-77.
- [74]: Jan-Erling Bäckvall, « Modern Oxidation Methods », Sweden, 2004.
- [75]: B. BOURDONCLE, G. PARC, « Possibilités offertes par les additifs antioxydants pour la stabilité d'une huile multigrade hydrorafinée », rapport I.F.P., réf. 17395, octobre 1969.
- [76]: R. Keith Mobley, Lindley R. Higgins, Darrin J. Wikoff, « Maintenance Engineering Handbook », 7<sup>ème</sup> Edition, 2008.
- [77]: W. H. Stadtmiller, Andrew N. Smith, « Aspects of lubricant oxidation: a symposium », Ann Arbor, MI, 1986, p.38.
- [78]: Gwidon W. Stachowiak, Andrew W. Batchelor, Grazyna Stachowiak, « Experimental methods in tribology », Netherlands, 2004, p. 232.
- [79]: ZENON PAWLAK, « Tribochemistry of Lubricating Oils », Netherlands, 2003, p. 217.
- [80]: M Rasberger, « Oxidative degradation and stabilization of mineral oil based lubricants », London, 1997, p. 98-143.
- [81]: Roy M. Mortier, Malcolm F. Fox, Stefan T. Orszulik, « Chemistry and Technology of Lubricants », 3<sup>ème</sup> Edition, UK, 2009, p. 107-111.
- [82]: Lazar. M., Rychly. J., Klimo. V., Pelikan. P., Valko, I, « Free Radicals in Chemistry and Biology », CRC Press. Inc., Boca Raton, Florida. 1989.
- [83]: Denisov. E.T., Khudyakor. I.V., Chem. Rev. 87 1313-1357. 1987.
- [84]: George Andrew Olah, Árpád Molnár, « Hydrocarbon Chemistry », 2<sup>ème</sup> Edition, USA, 2003.
- [85]: J Pospisil. « Advances in Polymer Science », 124:87–190, 1995.
- [86]: Thomas R. Lynch, « Process Chemistry of Lubricant Base Stocks », USA, 2007, p. 101.
- [87]: Veprek-Siska. J. Oxid. Commun. 8 (3-4) 301-307. 1985.
- [88]: M. BORN, J. DENIS, G. PARC, « Structure chimique et efficacité des additifs pour lubrifiants », rapport I.F.P., réf. 29166, mai 1981.
- [89]: Emanuel, N.M., Denisov. E.T. and Maizus. Z.K. « Liquid Phase Oxidation of hydrocarbons », Plenum. New York. 1967.
- [90]: Sheldon. R.A. and Kochi. I.K. « Oxidation and Combustion », Reviews 5(2) Tipper. C.F.H. Ed. Elsevier 135-242. 1973.
- [91]: Ingold, J. A., « The Chemistry of Functional Groups: Peroxides ». Pat. ed. S. Ed, Wiley and Sons Ltd., New York, 1983.
- [92]: Ingold. K.U. Ace. Chem. Rev. 2 (1) 1-9. 1969.

- [93]: Mill. T, and Montorsi. G. Intl. J. Chem, Kinet. **5** 119. 1973.
- [94]: Jensen, R.K., Korcek. S., Mahoney. L.R. and Zinbo. M. J, Am. Chem. Soc. 101 7574. 1979.
- [95]: Jensen, R.K., Korcek. S., Mahoney. L.R and Zinbo, M.. J. Am. Chem. Soc. 103 1742-1748; Korcek. S. and Jensen. R.K. (1975) ASLE Trans. 19 83-94. 1981.
- [96]: Evgeny T. Denisov, Igor B. Afanas'ev, « Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology », USA, 2005, p. 45.
- [97]: Perez, J.M., Kelley. F.A., Klaus, E.E. , Bagrodia, V. SAE Paper 872028. 1987.
- [98]: Naidu. S.K., Klaus. E.E, and Duda. J.L Ind. Eng. Chem. Prod. Rev. Dev 23 613-619. 1984.
- [99]: Hsu, S.M. and Cummings, A.L. SAE Paper 831682 51-60. 1983.
- [100]: T Colclough. Ind Eng Chem Res 26:1888–1895, 1987.
- [101]: Kuhn. R.R. J. Am. Chem Soc. (prepr.). Div. Pet. Chem. 694H. 1973.
- [102]: Newley. R.A., .Spikes. H. A and Macpherson. P.R. J. Lub. Technol. 102 540-544. 1980.
- [103]: Habeeb. J. J., Rogers. W. W., May. C.I. SAE Paper 872157. 1987.
- [104]: Vijh. A.K. « Wear », 104 151 -156. 1985.
- [105]: Klaus. E.E., Duda, J.L. and Wang, J.C. Tribol. Trans. 35 (2), 1992.
- [106]: Jacques DENIS, Jean BRIANT, Jean-Claude HIPEAUX, « Physico-chimie des lubrifiants, analyses et essais », Edition Technip, paris, 1997, p. 219.
- [107]: Johnson M.D., Korcek S. (1991), « Effects of NO<sub>x</sub> on liquid phase oxidation and inhibition at elevated temperatures ». Lubrication Sci. (1991), 3, 4, 95-116.
- [108]: D. Klamann, « Lubricants and Related Products », Verlag Chemie, Weinheim, 1984, p. 51-83.
- [109]: Roger F. Haycock, Arthur J. Caines, John E. Hillier, « Automotive lubricants reference book », 2<sup>ème</sup> Edition, USA, 2005, p. 68.
- [110]: Warren Lowe, « Lubricating Oil Additive Composition », USA pat. N° 4,097,386, juin 27, 1978, p.1.
- [111]: W.O. Lundberg, « Autoxidation and Antioxidants », Vol. I, Inter science, New York, 1962.
- [112]: G. Scott, « Atmospheric Oxidation and Antioxidants », Elsevier, Amsterdam, 1965.
- [113]: SCHILLING A. « Les huiles pour moteurs et le graissage des moteurs », Editions Technip 1975.
- [114]: Jan Pospíšil, Peter P. Klemchuk , « Oxidation inhibition in organic materials », Volume 1, USA, 1989, p. 14.

[115]: Jeroen Van Leeuwen, Peter Kleijwegt, « Engine Lubricant with Enhanced Thermal Stability », USA pat. N° 2008/0153722 A1, juin 26, 2008.

[116]: A. Yano, S. Watanabe, Y. Miyazaki, M. Tsuchiya, Y. Yamamoto, « Study on sludge formation during the oxidation process of turbine oils », Tribology Transactions 2004, 47, 111–1228.

[117]: AL Brown. « Treatment of hydrocarbon oils », U.S.A Pat. N° 1,234,862 (7/31/17, Westinghouse and Electric Manufacturing Co.).

[118]: D.B. CLARK, KLAUS , S.M. HSU, « The role of iron and copper in the oxidation degradation of lubricating oils », lubrication engineering, vol. 41,5, 280-287, mai 1985.

[119]: B. BOURDONCLE, G. PARC, « La résistance à l'oxydation des bases lubrifiantes hydrorafinées », Revue des techniciens du pétrole, n°200, mars-avril 1970.

[120]: George E. Totten, Steven R. Westbrook, Rajesh J. Shah, « Fuels and lubricants handbook: technology, properties, performance and testing », volume 1, Glen Burned, 2003, p. 201.

[121]: PR Paolino, « Antioxidants in JT Lutz, Jr., ed. Thermoplastic Polymer Additives ». New York: Marcel Dekker, 1989, p 1–35.

[122]: S. Tseregounis, J.A. Spearot and D.J. Kite, « Formation of Deposits from Thin Films of Mineral Oil Base Stocks on Cast Iron », Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 26, 1987, p. 886-894.

[123]: PC Hamblin, D Chasan, U Kristen. A review: « Ashless antioxidants, copper deactivators and corrosion inhibitors. Their use in lubricating oils in J Bartz, ed. 5th International Colloquium on Additives for Operational Fluids », Technische Akademie Esslingen, 1986.

[124]: R. K. Jensen, S. Korcek, M. Zinbo, J. L. Gerlock, « Regeneration of amines in catalytic inhibition and oxidation », J. Org. Chem. 60(19), 5396–5400. 1995.

[125]: WYLam, VJ Gatto, « Sulfurized phenolic antioxidant compositions, method of preparing them, and petroleum products containing them ». Eur. Patent Appl. 0811631A2 (12/10/97, Ethyl Corp.).

[126]: S. C. Cohen, « A new synthetic screw compressor fluid based on two-stage hydrotreated base oils, Synthetic Lubrication », 7(4), 267–279, 1991.

[127]: M Braid, « Phenolic antioxidants and lubricants containing same ». U.S.A. Pat. N° 4,551,259 (11/5/85, Mobil Oil Corp.).

[128]: Václav Štěpina, Václav Veselý, « Lubricants and special fluids », Tribology series, 23, Slovakia, 1992, p. 77-84.

# ***Annexes***

# ANNEXE I

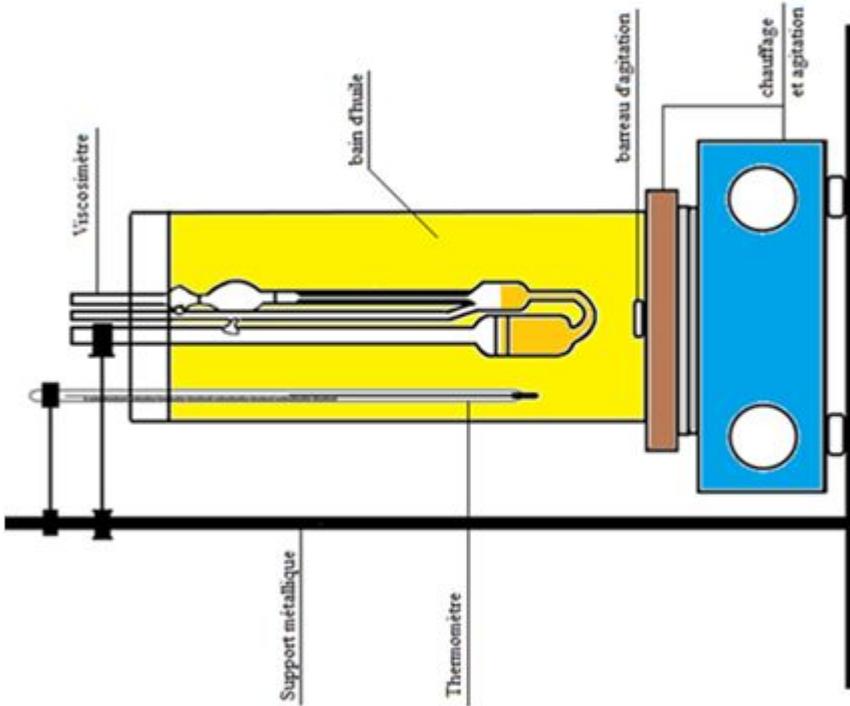
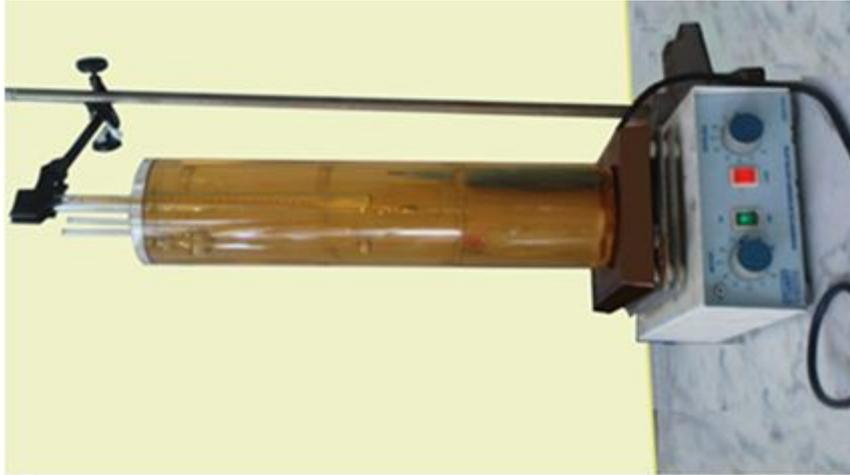


Fig. 2: Montage de la mesure de la viscosité

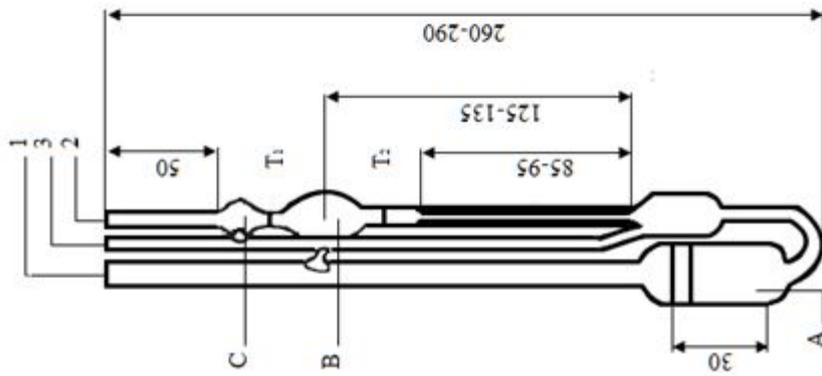


Fig. 1: Viscosimètre UBBLOHDE

## ANNEXE II

Tableau N° 1 : Les valeur de L et H

V <sub>100</sub>	L	H	V <sub>100</sub>	L	H	V <sub>100</sub>	L	H	V <sub>100</sub>	L	H	V <sub>100</sub>	L	H
2.00	7.994	6.394	8.30	106.9	63.05	14.6	283.0	143.9	21.8	575.6	261.5	41.0	1810	676.6
2.10	8.640	6.894	8.40	109.2	64.18	14.7	286.4	145.3	22.0	585.2	264.9	41.5	1851	689.1
2.20	9.309	7.410	8.50	111.5	65.32	14.8	289.7	146.8	22.2	595.0	268.6	42.0	1892	701.9
2.30	10.00	7.944	8.60	113.9	66.48	14.9	293.0	148.2	22.4	604.3	272.3	42.5	1935	714.9
2.40	10.71	8.496	8.70	116.2	67.64	15.0	296.5	149.7	22.6	614.2	275.8	43.0	1978	728.2
2.50	11.45	9.063	8.80	118.5	68.79	15.1	300.0	151.2	22.8	624.1	279.6	43.5	2021	741.3
2.60	12.21	9.647	8.90	120.9	69.94	15.2	303.4	152.6	23.0	633.6	283.3	44.0	2064	754.4
2.70	13.00	10.25	9.00	123.3	71.10	15.3	306.9	154.1	23.2	643.4	286.8	44.5	2108	767.6
2.80	13.80	10.87	9.10	125.7	72.27	15.4	310.3	155.6	23.4	653.8	290.5	45.0	2152	780.9
2.90	14.63	11.50	9.20	128.0	73.42	15.5	313.9	157.0	23.6	663.3	294.4	45.5	2197	794.5
3.00	15.49	12.15	9.30	130.4	74.57	15.6	317.5	158.6	23.8	673.7	297.9	46.0	2243	808.2
3.10	16.36	12.82	9.40	132.8	75.73	15.7	321.1	160.1	24.0	683.9	301.8	46.5	2288	821.9
3.20	17.26	13.51	9.50	135.3	76.91	15.8	324.6	161.6	24.2	694.5	305.6	47.0	2333	835.5
3.30	18.18	14.21	9.60	137.7	78.08	15.9	328.3	163.1	24.4	704.2	309.4	47.5	2380	849.2
3.40	19.12	14.93	9.70	140.1	79.27	16.0	331.9	164.6	24.6	714.9	313.0	48.0	2426	863.0
3.50	20.09	15.66	9.80	142.7	80.46	16.1	335.5	166.1	24.8	725.7	317.0	48.5	2473	876.9
3.60	21.08	16.42	9.90	145.2	81.67	16.2	339.2	167.7	25.0	736.5	320.9	49.0	2521	890.9
3.70	22.09	17.19	10.0	147.7	82.87	16.3	342.9	169.2	25.2	747.2	324.9	49.5	2570	905.3
3.80	23.13	17.97	10.1	150.3	84.08	16.4	346.6	170.7	25.4	758.2	328.8	50.0	2618	919.6
3.90	24.19	18.77	10.2	152.9	85.30	16.5	350.3	172.3	25.6	769.3	332.7	50.5	2667	933.6
4.00	25.32	19.56	10.3	155.4	86.51	16.6	354.1	173.8	25.8	779.7	336.7	51.0	2717	948.2
4.10	26.50	20.37	10.4	158.0	87.72	16.7	358.0	175.4	26.0	790.4	340.5	51.5	2767	962.9
4.20	27.75	21.21	10.5	160.6	88.95	16.8	361.7	177.0	26.2	801.6	344.4	52.0	2817	977.5
4.30	29.07	22.05	10.6	163.2	90.19	16.9	365.6	178.6	26.4	812.8	348.4	52.5	2867	992.1
4.40	30.48	22.92	10.7	165.8	91.40	17.0	369.4	180.2	26.6	824.1	352.3	53.0	2918	1007
4.50	31.96	23.81	10.8	168.5	92.65	17.1	373.3	181.7	26.8	835.5	356.4	53.5	2969	1021
4.60	33.52	24.71	10.9	171.2	93.92	17.2	377.1	183.3	27.0	847.0	360.5	54.0	3020	1036
4.70	35.13	25.63	11.0	173.9	95.19	17.3	381.0	184.9	27.2	857.5	364.6	54.5	3073	1051
4.80	36.79	26.57	11.1	176.6	96.45	17.4	384.9	186.5	27.4	869.0	368.3	55.0	3126	1066
4.90	38.50	27.53	11.2	179.4	97.71	17.5	388.9	188.1	27.6	880.6	372.3	55.5	3180	1082
5.00	40.23	28.49	11.3	182.1	98.97	17.6	392.7	189.7	27.8	892.3	376.4	56.0	3233	1097
5.10	41.99	29.46	11.4	184.9	100.2	17.7	396.7	191.3	28.0	904.1	380.6	56.5	3286	1112
5.20	43.76	30.43	11.5	187.6	101.5	17.8	400.7	192.9	28.2	915.8	384.6	57.0	3340	1127
5.30	45.53	31.40	11.6	190.4	102.8	17.9	404.6	194.6	28.4	927.6	388.8	57.5	3396	1143
5.40	47.31	32.37	11.7	193.3	104.1	18.0	408.6	196.2	28.6	938.6	393.0	58.0	3452	1159
5.50	49.09	33.34	11.8	196.2	105.4	18.1	412.6	197.8	28.8	951.2	396.6	58.5	3507	1175
5.60	50.87	34.32	11.9	199.0	106.7	18.2	416.7	199.4	23.0	963.4	401.1	59.0	3563	1190
5.70	52.64	35.29	12.0	201.9	108.0	18.3	420.7	201.0	29.2	975.4	405.3	59.5	3619	1206
5.80	54.42	36.26	12.1	204.8	109.4	18.4	424.9	202.6	29.4	987.1	409.5	60.0	3676	1222
5.90	56.20	37.23	12.2	207.8	110.7	18.5	429.0	204.3	29.6	998.9	413.5	60.5	3734	1238
6.00	57.97	38.19	12.3	210.7	112.0	18.6	433.2	205.9	29.8	1011	417.6	61.0	3792	1254
6.10	59.74	39.17	12.4	213.6	113.3	18.7	437.3	207.6	30.0	1023	421.7	61.5	3850	1270
6.20	61.52	40.15	12.5	216.6	114.7	18.8	441.5	209.3	30.5	1055	432.4	62.0	3908	1286
6.30	63.32	41.13	12.6	219.6	116.0	18.9	445.7	211.0	31.0	1086	443.2	62.5	3966	1303
6.40	65.18	42.14	12.7	222.6	117.4	19.0	449.9	212.7	31.5	1119	454.0	63.0	4026	1319
6.50	67.12	43.18	12.8	225.7	118.7	19.1	454.2	214.4	32.0	1151	464.9	63.5	4087	1336
6.60	69.16	44.24	12.9	228.8	120.1	19.2	458.4	216.1	32.5	1184	475.9	64.0	4147	1352
6.70	71.29	45.33	13.0	231.9	121.5	19.3	462.7	217.7	33.0	1217	487.0	64.5	4207	1369
6.80	73.48	46.44	13.1	235.0	122.9	19.4	467.0	219.4	33.5	1251	498.1	65.0	4268	1386
6.90	75.72	47.51	13.2	238.1	124.2	19.5	471.3	221.1	34.0	1286	509.6	65.5	4329	1402
7.00	78.00	48.57	13.3	241.2	125.6	19.6	475.7	222.8	34.5	1321	521.1	66.0	4392	1419
7.10	80.25	49.61	13.4	244.3	127.0	19.7	479.7	224.5	35.0	1356	532.5	66.5	4455	1436
7.20	82.39	50.69	13.5	247.4	128.4	19.8	483.9	226.2	35.5	1391	544.0	67.0	4517	1454
7.30	84.53	51.78	13.6	250.6	129.8	19.9	488.6	227.7	36.0	1427	555.6	67.5	4580	1471
7.40	86.66	52.88	13.7	253.8	131.2	20.0	493.2	229.5	36.5	1464	567.1	68.0	4645	1488
7.50	88.85	53.98	13.8	257.0	132.6	20.2	501.5	233.0	37.0	1501	579.3	68.5	4709	1506
7.60	91.04	55.09	13.9	260.1	134.0	20.4	510.8	236.4	37.5	1538	591.3	69.0	4773	1523
7.70	93.20	56.20	14.0	263.3	135.4	20.6	519.9	240.1	38.0	1575	603.1	69.5	4839	1541
7.80	95.43	57.31	14.1	266.6	136.8	20.8	528.8	243.5	38.5	1613	615.0	70.0	4905	1558
7.90	97.72	58.45	14.2	269.8	138.2	21.0	538.4	247.1	39.0	1651	627.1			
8.00	100.0	59.60	14.3	273.0	139.6	21.2	547.5	250.7	39.5	1691	639.2			
8.10	102.3	60.74	14.4	276.3	141.0	21.4	556.7	254.2	40.0	1730	651.8			
8.20	104.6	61.89	14.5	279.6	142.4	21.6	566.4	257.8	40.5	1770	664.2			

ANNEXE III

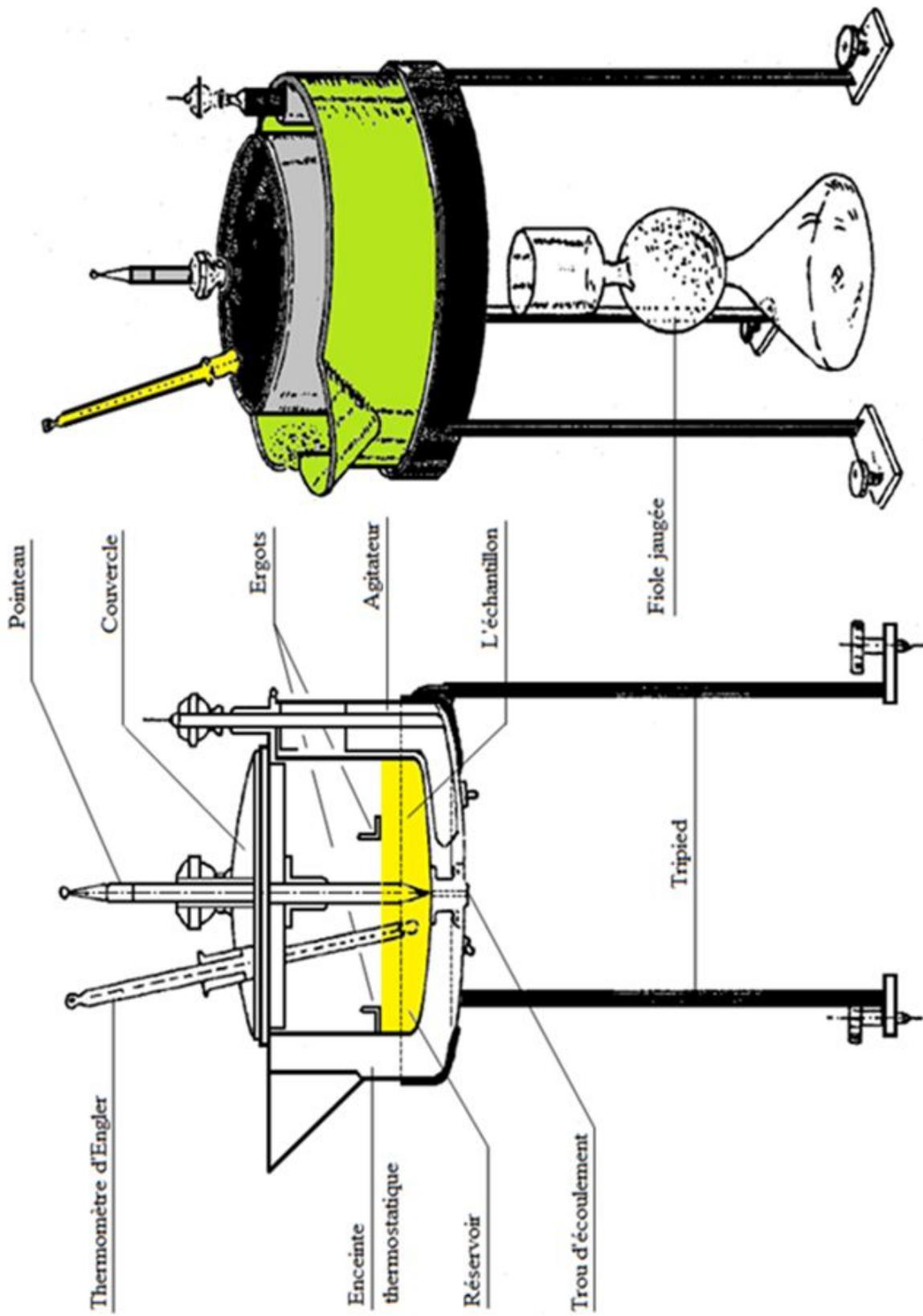
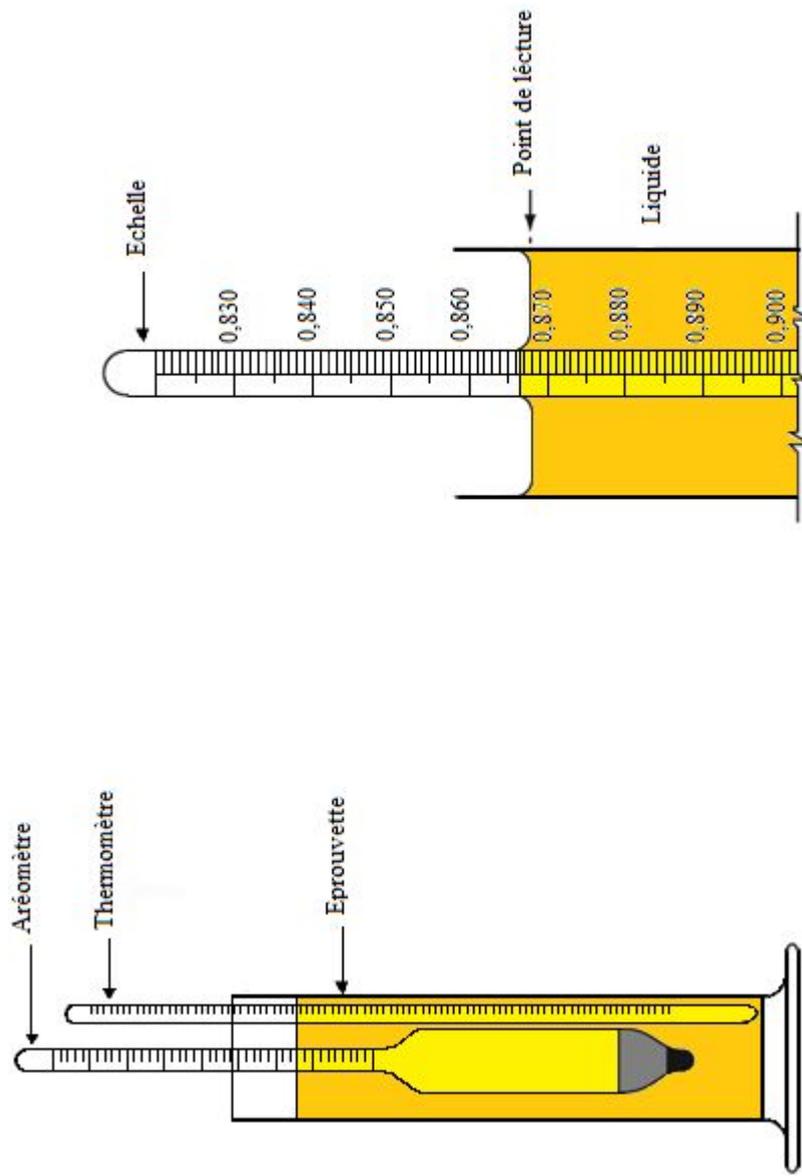


Fig. 1: Viscosimètre Engler

## ANNEXE IV

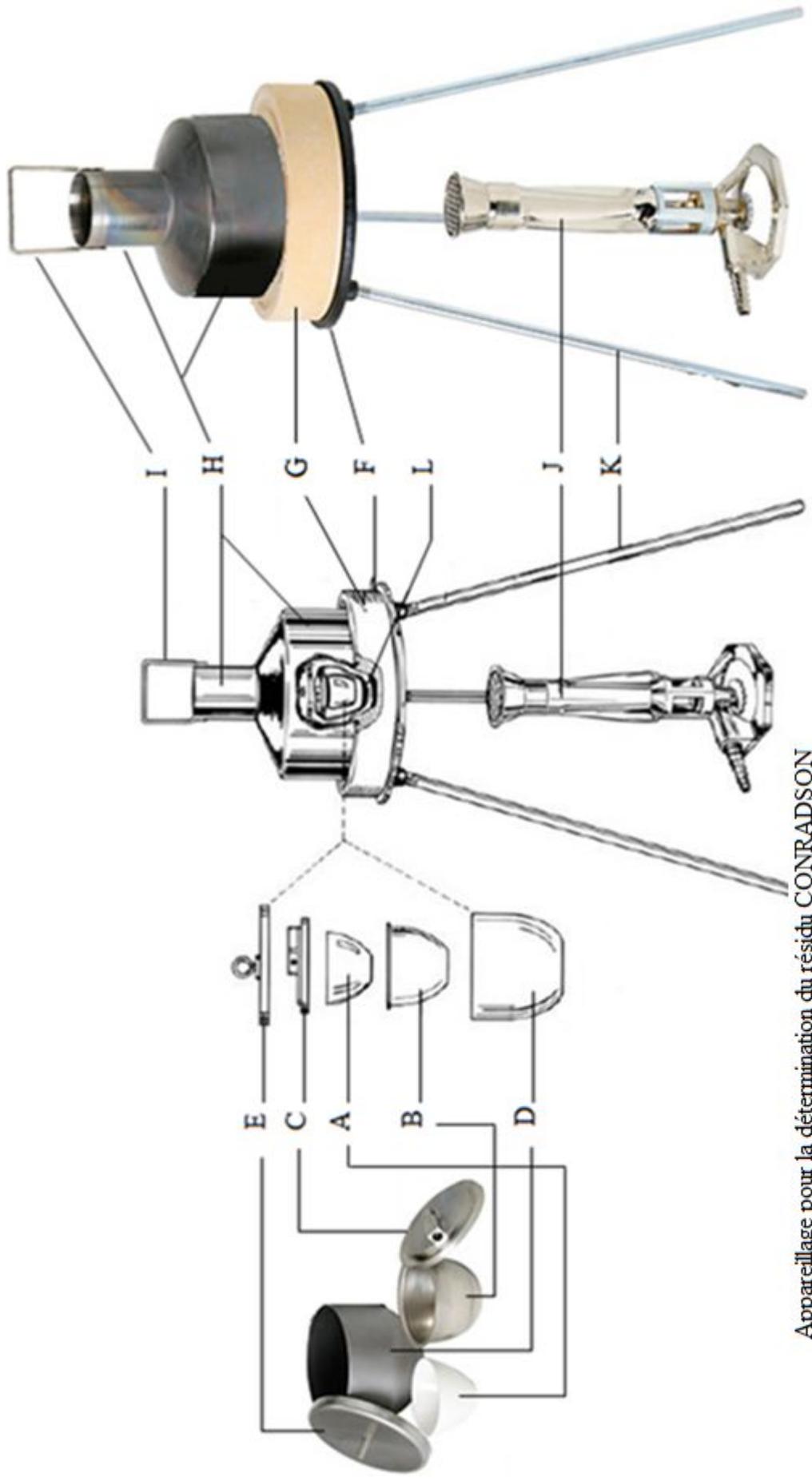


détermination de la masse volumique

ANNEXE V



Colorimètre



Appareillage pour la détermination du résidu CONRADSON

## ANNEXE VII

*Tableau des vibrations Infrarouge*

<b>Groupement</b>	<b>Liaison</b>	<b>Nombre d'onde</b>	<b>Vibration</b>	<b>Bande</b>
Alcools primaires	O-H	3640	élongation	intense et large
Alcools secondaires	O-H	3630	élongation	intense et large
Alcools tertiaires	O-H	3620	élongation	intense et large
Acides	O-H	3550-3500	élongation	intense et très large
Amines primaires	N-H	3500 3410	élongation asymétrique élongation symétrique	faible faible
Amides primaires	N-H	3500 3400	élongation asymétrique élongation symétrique	faible faible
Amines secondaires	N-H	3350-3310	élongation	faible
Amides secondaires	N-H	3400-3300	élongation	faible
≡C-H (alcynes)	C-H	3340-3300	élongation	moyenne et fine
Aromatiques	C-H	3080-3030	élongation	moyenne
=CH <sub>2</sub> (alcènes)	C-H	3080 2975	élongation asymétrique élongation symétrique	moyenne moyenne
-CH <sub>3</sub> (alcanes)	C-H	2960 2870	élongation asymétrique élongation symétrique	forte moyenne
-CH <sub>2</sub> -	C-H	2925 2850	élongation asymétrique élongation symétrique	forte forte
-C-H	C-H	2890	élongation	faible
Aldéhydes	C-H	2830-2720 2650	élongation asymétrique élongation symétrique	faible moyenne
Nitrile	-C≡N	2260-2210	élongation	moyenne à forte
C C ≡	C≡C	2150-2100	élongation	faible
Aromatiques	C-H	2000-1660 plusieurs bandes	harmonique des déformations C-H	faible
Aldéhydes aliphatiques	C=O	1740-1720	élongation	forte
Aldéhydes aromatiques	C=O	1715-1695	élongation	forte
Cétones aliphatiques	C=O	1725-1705	élongation	forte
Acides	C=O	1800-1740	élongation	forte

Esters aliphatiques	C=O	1750-1730	élongation	forte
Cétones aromatiques	C=O	1700-1670	élongation	forte
Amides secondaires	C=O	1700-1630	élongation	forte
Amides primaires	C=O	1690-1620	élongation	forte
C=C	C=C	1645	élongation	moyenne
Aromatiques	C=C	1600 - 1500	élongation	variable
Amines primaires	N-H	1640-1560	déformation cisaillement	forte à moyenne
Amines secondaires	N-H	1580-1490	déformation	très faible
Amides primaires	N-H	1650-1590	déformation	moyenne
Amides secondaires	N-H	1570-1510	déformation	
-CH <sub>2</sub> -	C-H	1470	déformation cisaillement	moyenne
-CH <sub>3</sub> (alcanes)	C-H	1460 1380	déformation asymétrique déformation symétrique	moyenne
-CH	C-H	1340	déformation	faible
Alcools	O-H	1410-1330	déformation dans le plan	
Acides	O-H	1380-1280	déformation dans le plan	moyenne
Amines	C-N	1230-1030	élongation	moyenne
Amines aromatiques	C-N	1360-1180	élongation	moyenne à forte
Esters	C-O	1300-1050	élongation 2 bandes	
Acides	C-O	1190-1075	élongation	forte
Alcools tertiaires	C-O	1150	élongation	variable
Ether	C-O	1150-1070	élongation	
Alcools secondaires	C-O	1100	élongation	variable
Alcools primaires	C-O	1050	élongation	variable
Aromatiques	C-H	900-700	déformation dans le plan bandes caractéristiques du type de substitution	variable
Amine primaire	N-H	900-650	déformation torsion	moyenne et large
(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	C-H	725-720	déformation balancement n>4	faible

