

LISTE DES ABREVIATIONS

ADP :	Adénosine Diphosphate
AG :	Acide Gras
BBHF :	Biodiesel Brut d'Huile de Friture
BBHP :	Biodiesel Brut d'Huile Pure
CGS :	Centimètre Gramme Seconde
DG :	Diglycéride
EEHO :	Ester Ethylique d'Huile OILST
EEHV:	Ester Ethylique d'Huile Végétale
EMAG :	Ester Méthylique d'Acide Gras
EMHO :	Ester Méthylique d'Huile OILST
EMHV :	Ester Méthylique d'Huile Végétale
ETBE:	Ethyl-Tertio-Butyl-Ether
°GL:	Degré Gay Lussac
HOP:	Huile OILST Pure
HOF:	Huile OILST Friture
HV:	Huiles Végétales
HVB :	Huiles Végétales Brutes
HVC :	Huiles Végétales Carburants
HVP :	Huiles Végétales Pures
LCE :	Longueur de Chaîne Equivalente
MG :	MonoGlycéride
OILST :	Huile de soja et Huile de tournesol
PCI :	Pouvoir Calorifique Inférieur
PCS :	Pouvoir Calorifique Supérieur
TG :	Triglycéride
u.m.a :	Unité de Masse Atomique

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Schéma de valorisation de biodiesel.....	4
Figure I.2 : Valorisation de la bio-essence	6
Figure II.1 : Structure de triglycéride	10
Figure II.2 : Nomenclature chimique de l'acide oléique	13
Figure II.3 : Nomenclature physiologique de l'acide α -linoléique	14
Figure II.4 : Principe d'une installation de CPG.....	15
Figure II.5 : Phénomène de réfraction.....	18
Figure III.1 : Profil Chromatographique de l'huile OILST pure (HOP)	26
Figure III.2 : Profil Chromatographique de l'huile OILST Friture (HOF)	26
Figure III.3 : Concentration des acides gras dans l'huile OILST neuve et usagée	27
Figure III.4 : Variation de la viscosité de HOP et HOF en fonction de température.....	29
Figure IV.1 :Rendement en ester méthylique de l'huile OILST pure et usagée	35
Figure IV.2 : Rendement en ester éthylique de l'huile OILST neuve et usagée	38
Figure IV.3 : Variation de la viscosité des EMHO en fonction la température	40
Figure IV.4 : Variation de la viscosité des EEHO en fonction la température	41

LISTE DES EQUATIONS

Equation I 1 : Equation de la fermentation du glucose	5
Equation I 2 : Equation bilan de la synthèse d'ETBE	5
Equation I 3 : Réaction de transesterification de triglycéride avec l'alcool.....	8

LISTE DES PHOTOS

Photo IV. 1 : Décantation de l'ester méthylique	34
Photo IV. 2 : Décantation de l'ester éthylique	36
Photo IV. 3 : Ester éthylique de l'huile OILST (EEHO).....	37
Photo 1. a : Distillation fractionnée	49
Photo 1. b : Mesure du degré de l'alcool avec un alcoomètre.....	49
Photo 2 : Différentes étapes effectuées lors de la transformation de l'huile OILST	51
Photo 3 : Refractomètre	52
Photo 4 : Viscosimètre UBBELOHDE.....	53
Photo 5 : (a) Montage de la réaction de saponification et (b) de titrage.....	55
Photo 6 : ABEL en vase clos.....	58
Photo 7 : CPG muni d'un détecteur à ionisation de flamme.....	61

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1 : Classe des acides gras.....	14
Tableau III.1 : Purification de l'huile friture	25
Tableau III.2 : Résultats du calcul de la LCE, de l'identification des acides gras et de leurs teneurs respectives dans HOP et dans HOF	27
Tableau III.3 : valeurs de la Viscosité en fonction de la température des échantillons HOP et HOF	28
Tableau III.4 : Autres caractéristiques physico-chimiques des échantillons.....	30
Tableau III.5 : Etude comparative de l'huile OILST (HOP/HOF)	31
Tableau IV.1 : Quantité des réactifs et des produits lors de la synthèse de l'ester méthylique...	34
Tableau IV.2 : Quantité des réactifs et des produits lors de la synthèse des esters éthyliques...	37
Tableau IV.3 : Variations de la viscosité en fonction de la température	40
Tableau IV.4 : Résultats de l'ester méthylique de l'huile OILST	41
Tableau IV.5 : Variations de la Viscosité en fonction de la température d'EEHO et d'EEHF.....	42
Tableau IV.6 : Caractéristiques physico-chimiques des esters éthyliques de l'huile OILST	43
Tableau IV.7 : Etude comparative de l'EMHO avec d'autres esters.....	44
Tableau IV.8 : Etude comparative des pouvoirs calorifiques	45
Tableau IV.9 : Etude comparative de l'EEHCet l'EAG avec l'EEHO	46
Tableau IV.10 : Etude comparative de l'EMHO, l'EEHO et celle du Gazole.....	47

TABLE DE MATIERES

REMERCIEMENTS	ii
LISTE DES ABREVIATIONS	iii
LISTE DES FIGURES	iv
LISTE DES EQUATIONS	iv
LISTE DES PHOTOS.....	v
INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE : ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES	
CHAPITRE I : LES BIOCARBURANTS ET LES BIODIESELS	3
I.1. LES BIOCARBURANTS.....	3
I.1.1. DEFINITION	3
I.1.2. LES DIFFERENTS TYPES DES BIOCARBURANTS	3
I.1.2.1. LES CARBURANTS DE PREMIERE GENERATION.....	3
I.1.2.1.1. LES BIOCARBURANTS OLEAGINEUX (BIODIESELS)	3
I.1.2.1.2. BIOCARBURANTS ETHyliQUES (BIOESSENCES)	4
I.1.2.1.3. BIOCARBURANTS GAZEUX	6
I.1.2.2. LES BIOCARBURANTS DE DEUXIEME GENERATION.....	6
I.1.2.2.1. LA FILIERE BIOCHIMIQUE	6
I.1.2.2.2. LA FILIERE THERMOCHIMIQUE	7
I.1.2.3. LES BIOCARBURANTS DE TROISIEME GENERATION.....	7
I.2. LES BIODIESELS	7
I.2.3. TRANSESTERIFICATION	8
I.2.3.1. LES ESTERS METHYLIQUES D’HUILES VEGETALES (EMHV)	9
I.2.3.2. LES ESTERS ETHyliQUES D’HUILES VEGETALES (EEHV)	9
I.2.3.3. VALORISATION DES SOUS – PRODUITS DU BIODIESEL	9

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES	10
D'ANALYSE UTILISEES.....	10
II.1. L'HUILE VEGETALE	10
II.1.1. DEFINITION	10
II.1.2. STRUCTURE DE L'HUILE VEGETALE.....	10
II.1.3. MODE D'EXTRACTION D'HUILE	11
II.1.3.1. EXTRACTION PAR PRESSION	11
II.1.3.2. EXTRACTION PAR SOLVANT	11
II.1.4. RAFFINAGE DE L'HUILE	11
II.1.5. COMPOSITION CHIMIQUE DE L'HUILE VEGETALE	12
II.1.6. NOMENCLATURE DES ACIDES GRAS	12
II.2. METHODES D'ANALYSES UTILISEES	14
II.2.1. METHODES D'ANALYSE DES ACIDES GRAS	14
II.2.2. CARACTERISATION DE L'HUILE VEGETALE ET DU BIODIESEL	16
II.3.2.1. DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSIQUES.....	16
II.3.2.2. DETERMINATION DES PROPRIETES CHIMIQUES	19
II.3.2.3. CARACTERISATION DES PROPRIETES SPECIFIQUES DU BIODIESEL.....	22
DEUXIEME PARTIE : TRAVAUX PERSONNELS	
CHAPITRE III : PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HUILE	24
III.1. PREPARATION ET DENOMINATION DES ECHANTILLONS.....	24
III.1.1. PURIFICATION DE L'HUILE HOF	24
III.2. COMPOSITION CHIMIQUE DE L'HUILE OILST.....	25
III.2.1. ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DE L'HUILE	25
III.2.1.1. PROFIL CHROMATOGRAPHIQUE ET RESULTATS DE L'ANALYSE.....	25
III.3. CARACTERISTIQUES DE L'HUILE.....	28
III.3.1. CARACTERES PHYSICO-CHIMIQUES.....	28
III.4. ETUDE COMPARATIVE DE L'HUILE	31
CHAPITRE IV : PREPARATION ET CARACTERISATION DU BIODIESEL	32
IV.1. SYNTHÈSE DU BIODIESEL.....	32

IV.1.1.PREPARATION D'ALCOOL	32
IV.1.1.1. MISE EN CONTACT DE LA CHAUX AVEC L'ETHANOL.....	32
IV.1.1.2. DISTILLATION DE L'ETHANOL.....	32
IV.1.2. MISE EN ŒUVRE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION	33
IV.1.2.1. ESSAIS AVEC LE METHANOL 99 °	33
IV.1.2.2. ESSAIS AVEC L'ETHANOL 96°	35
IV.2. CARACTERISTIQUES DES ESTERS METHYLIQUES ET DES ESTERS ETHYLIQUE	38
IV.2.1. MASSES MOLECULAIRES MOYENNES.....	38
IV.2.1.1. MASSE MOLECULAIRE MOYENNE DE L'ESTER METHYLIQUE DE L'HUILE OILST : HUILE NEUVE.....	38
IV.2.1.2. MASSE MOLECULAIRE MOYENNE DE L'ESTER METHYLIQUE DE L'HUILE OILST : HUILE USAGEE.....	39
IV.2.1.3. MASSE MOLAIRE DU TRIGLYCERIDE DE L'HUILE OILST NEUVE ET USAGEE.....	39
IV.2.2. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES D'EMHO ET EMHF	40
IV.2.2.2. AUTRES CARACTERISTIQUES DES ESTERS METHYLIQUES	41
IV.2.2.3. INDICE DE CETANE.....	41
IV.2.2.4. POUVOIR CALORIFIQUE.....	41
IV.2.3. CARACTERES PHYSICO-CHIMIQUES D'EEHO ET D'EEHF.....	42
IV.2.3.1. VISCOSITE	42
IV.2.3.2.INDICE DE CETANE	43
IV.2.3.3. POUVOIR CALORIFIQUE.....	43
IV.2.4. ETUDE COMPARATIVE DES ESTERS METHYLIQUES ET DES ESTERS ETHYLIQUES.....	44
IV.2.4.1. ETUDE COMPARATIVE DE L'EMHO AVEC D'AUTRES ESTERS	44
IV.2.4.2. POUVOIRS CALORIFIQUES D'EMHO ET D'EMHF COMPARES AVEC CEUX D'AUTRES ESTERS METHYLIQUES	45
IV.2.4.3. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES D'EEHO COMPARES AVEC CELLES D'AUTRES ESTERS ETHYLIQUES	45
IV.2.4.4. ETUDE COMPARATIVE D'EMHO, D'EEHO ET DU GAZOLE	46
CONCLUSION GENERALE	48

TROISIEME PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE

1.- DISTILLATION DE L'ALCOOL	49
------------------------------------	----

2.- MISE EN ŒUVRE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION	49
2.1. TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE OILST :	49
2.2. SEPARATION DES PRODUITS :	50
3.- DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES.....	51
3.1. DETERMINATION DE LA DENSITE RELATIVE	51
3.2. DETERMINATION DE L'INDICE DE REFRACTION	52
3.3. DETERMINATION DE LA VISCOSITE	53
3.4. DETERMINATION D'INDICE D'ACIDE	54
3.5. DETERMINATION D'INDICE DE SAPONIFICATION	54
3.6. DETERMINATION DE L'INDICE D'IODE.....	55
3.7. DETERMINATION D'INDICE D'ESTER.....	56
3.8. DETERMINATION DE L'INSAPONIFIABLE	57
3.9. DETERMINATION DU POINT D'ECLAIR	58
4. PREPARATION DES ESTERS METHYLIQUES D'ACIDES GRAS ET ANALYSE PAR CPG..	59
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	61

INTRODUCTION

La quantité de gaz à effet de serre, en particulier le gaz carbonique CO₂, dans l'atmosphère a connu une hausse vertigineuse ces cinq dernières décennies. Cette augmentation du CO₂ est surtout due à la combustion de combustibles fossiles qui sont utilisés comme carburants pour les véhicules motorisés et les usines. De plus, la demande en énergie ne cesse de s'accroître. Il est clair que le réchauffement climatique dû à la production de gaz à effet de serre est devenu l'un des problèmes majeurs de ce siècle. Il est par conséquent urgent de trouver une alternative à l'énergie fossile car les réserves mondiales restantes sont limitées et vont bientôt arriver à leur terme. Des efforts considérables ont donc été menés pour développer des sources d'énergie plus écologiques, capables de remplacer l'énergie fossile.

Les Etats membres de l'Union Européenne ont adopté en Avril 2009 une directive sur la promotion d'utilisation des énergies renouvelables (2009/28/CE). Dans cette directive, ils ont fixé comme objectif que 10 % des énergies renouvelables vont être dans la consommation totale de biocarburants automobiles pour 2020. Jusqu'à présent, les seules ressources alternatives aux carburants fossiles sont les biocarburants constitués essentiellement par le bioéthanol et le biodiesel.

L'idée de produire des carburants à partir de matières premières renouvelables n'est pas nouvelle. Avant l'ère du pétrole, les carburants des débuts de l'automobile étaient d'origine végétale. En effet, le moteur à explosion était conçu par N. Otto pour utiliser de l'éthanol ; tandis que Rudolf Diesel faisait tourner son moteur à l'huile d'arachide en 1900. Des bus (avant 1914), des voitures (par exemple la Ford T, 1903 - 1926) fonctionnaient à l'alcool. Lors des deux crises pétrolières (1973 et 1979), les agriculteurs utilisèrent l'huile de colza pour remplacer le pétrole dans leurs tracteurs, ce qui amena l'Institut Français du Pétrole (IFP) à effectuer des recherches sur l'utilisation des huiles végétales comme carburant. L'utilisation d'huiles végétales dans les tracteurs n'était optimale que lorsque le moteur était chaud. Ceci est dû à un indice de cétane plus bas que celui du gazole et à une viscosité plus importante. Des recherches ont montré qu'une estérification de ces huiles végétales, permet d'augmenter l'indice de cétane et de le rapprocher à ou de celui du gazole. Le carburant produit est alors plus fluide que l'huile végétale (viscosité diminuée). Cette réaction s'appelle la transestérification.

Notre démarche s'inscrit dans ce cadre général et notre objectif lors de cette étude est de synthétiser et de caractériser le biodiesel à partir d'huiles végétales.

En effet le biodiesel, permet de par ses caractéristiques physico-chimiques proches de celles du diesel d'origine pétrolière, son utilisation sur les moteurs diesels, sans nécessiter une modification majeure. Le faible degré de pollution, et la technique de fabrication facilement délocalisable des biocarburants incite à étudier et à optimiser leur technique d'élaboration et d'adaptation au contexte malgache.

Ce travail comporte trois grandes parties :

- La première partie porte sur l'étude bibliographique concernant les rappels sur les biocarburants et les biodiesels, les huiles végétales et les différentes méthodes d'analyse utilisées.
- La deuxième partie présente les différents travaux effectués, les résultats obtenus et leurs interprétations.
- La dernière partie est réservée à la partie expérimentale.

PREMIERE PARTIE : ETUDES BIBLIOGRAPHIQUES

CHAPITRE I : LES BIOCARBURANTS ET LES BIODIESELS

I.1. LES BIOCARBURANTS

I.1.1. DEFINITION : [1], [2]

Les biocarburants sont des carburants d'origine végétale, issus de la biomasse (la biomasse correspond aux différentes formes de carburants de substitution, produits à partir de matières organiques non-fossiles et renouvelables comme le bois, les déchets et les alcools, qui sont brûlés pour fournir de l'énergie). Leur combustion ne produit que du CO₂ et de la vapeur d'eau et pas ou peu d'oxydes azotés et soufrés (NO_x, SO_x). Ils font partie d'énergies renouvelables et il se substitue ainsi au pétrole qui est issu d'énergies dites fossiles. Ces biocarburants se substituent partiellement ou totalement aux carburants classiques. Ainsi ils peuvent servir à alimenter les moteurs diesel ou les moteurs à essence.

Ils se révèlent donc comme un moyen d'économiser les carburants d'origine fossile (pétrole, gaz) et de réduire la pollution de l'air.

Les principaux biocarburants produits sont le biodiesel ou EMHV (ester méthylique d'huile végétale), le bioéthanol et le biogaz.

I.1.2. LES DIFFERENTS TYPES DE BIOCARBURANTS [3], [4], [5], [6], [7]

Selon la matière première utilisée, on distingue les biocarburants de première, de deuxième et troisième générations. La première catégorie est basée sur l'utilisation directe des formes de la biomasse agricole classique, la deuxième sur l'exploitation de biomasse ligno-cellulosique (bois, feuilles, paille, ...), et la troisième, sur les micro-algues.

I.1.2.1. LES CARBURANTS DE PREMIERE GENERATION

Les biocarburants de la première génération peuvent être classés principalement en trois filières : huiles, alcool et gaz.

I.1.2.1.1. LES BIOCARBURANTS OLEAGINEUX (BIODIESELS)

Les biocarburants oléagineux (huiles) peuvent être produits à partir de n'importe quelle huile, végétale ou animale, directement ou par conversion en biodiesel.

Les huiles de nombreuses espèces végétales comme le palmier à l'huile, le tournesol, le soja, le jatropha ou le ricin sont utilisées comme bases de synthèse de biocarburants.

On distingue deux catégories majeures de biocarburants oléagineux :

❖ *Les “huiles végétales brutes”(HVB)*

Les huiles végétales brutes (HVB), également connues sous le nom de "huiles végétales carburants" (HVC) et les "huiles végétales pures" (HVP) sont extraites à partir des graines oléagineuses. Elles peuvent être utilisées comme carburants pour tous les moteurs diesel.

❖ *Les “esters méthyliques d’huile végétale “(EMHV) et les “esters éthyliques d’huile végétale”(EEHV)*

L’huile végétale est transformée en EMHV ou en EEHV. En général, ces esters ne doivent pas être mélangés à plus de 5 % au gazole.

Le processus de synthèse du biocarburant oléagineux est représenté par la figure I.1 suivante

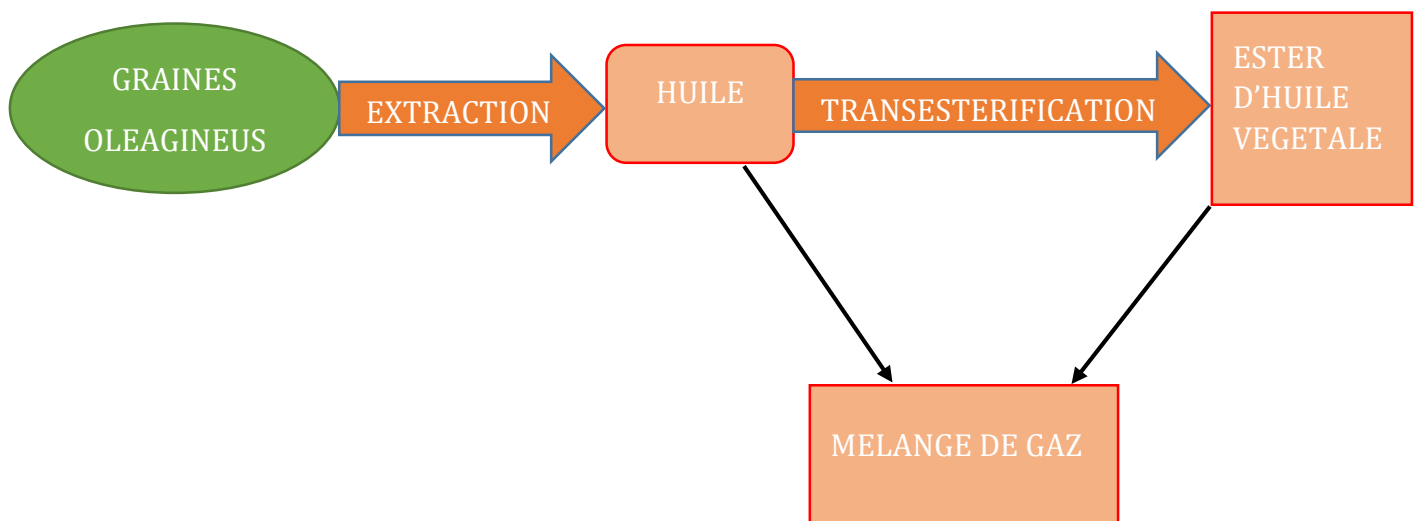


Figure I.1 : Schéma de valorisation du biodiesel

I.1.2.1.2. BIOCARBURANTS ETHYLIQUES (BIOESSENCES):

Les biocarburants éthyliques sont préparés à partir des sucres. Ces derniers varient d’une plante à l’autre. Les plantes dont le sucre est utilisé pour les biocarburants éthyliques sont la canne à sucre, la betterave sucrière (saccharose), le maïs, le blé (céréales à amidon).

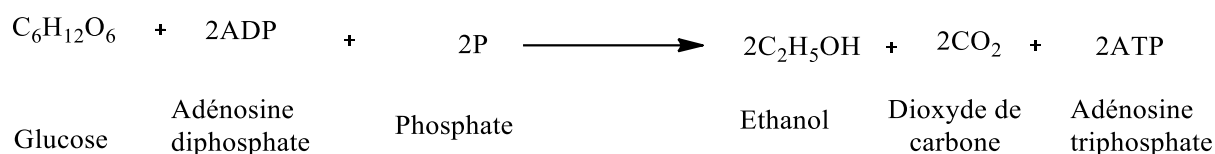
Parfois on cultive aussi le bois pour en extraire la cellulose.

On distingue quatre principales filières de biocarburants éthyliques.

❖ Bioéthanol:

Il est obtenu par fermentation des sucres présents dans les plantes sucrières (betteraves, cannes à sucre) et des céréales (maïs, blé à amidon). Pour désigner cette filière de production de bioéthanol on parle souvent de filière «**sucré**».

L'équation bilan de la fermentation est :

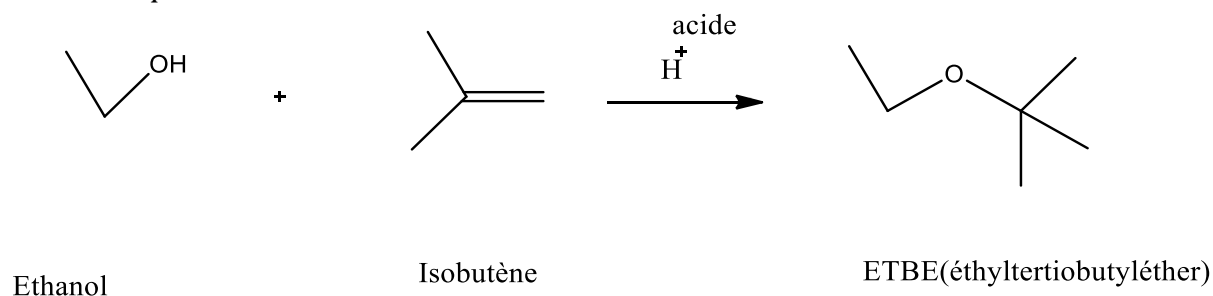


Equation I.1 : Equation de la fermentation du glucose

❖ L'Ethyl-tertio-butyl-éther (ETBE)

L'ETBE de formule $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$, est un dérivé du bioéthanol, et est obtenu par une synthèse entre l'éthanol et l'isobutène.

L'équation bilan de la réaction est :



Equation I.2 : Equation bilan de la synthèse d'ETBE

L'ETBE peut être mélangé jusqu'à 15 % avec l'essence.

❖ Biobutanol

De formule $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, le biobutanol est particulièrement produit à partir d'avoines, de betteraves et de cannes à sucre (voies enzymatiques). Comme le bioéthanol et l'ETBE, il peut être utilisé comme carburant avec la capacité à être mélangé jusqu'à 10 % avec l'essence

❖ Le Méthanol

De formule CH_3OH (souvent abrégé MeOH), il est aussi connu sous les différents noms d'alcool de bois, de carbinol, mais surtout d'alcool méthylique, c'est le plus simple des alcools: c'est l'alcool qui remplace partiellement le mieux l'essence. Cependant, sa haute toxicité fait qu'il n'est pas très utilisé, d'où sa faible production.

La synthèse de la bio-essence est illustrée par la figure I.2

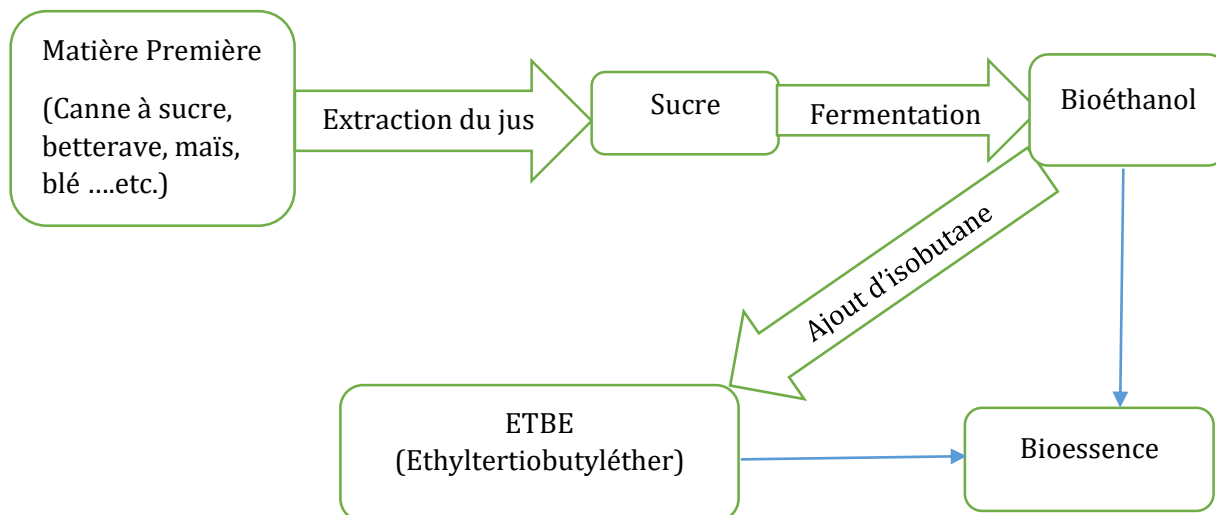


Figure I.2 : Valorisation de la bio-essence

I.1.2.1.3. BIOCARBURANTS GAZEUX :

Ce sont les biocarburants fabriqués à partir de matières gazeuses. Les biocarburants gazeux existent essentiellement sous trois formes : l'hydrogène, le méthane et le gazogène. Le biocarburant utilisé dans les moteurs à partir de ces trois formes est le biogaz.

Le biogaz est le gaz produit par la fermentation des matières organiques animales ou végétales en l'absence d'oxygène (anaérobie). Il est composé essentiellement de méthane (50 à 90 %), de dioxyde de carbone, d'eau et de sulfure d'hydrogène. L'énergie du biogaz provient uniquement du méthane qu'il contient.

I.1.2.2. LES BIOCARBURANTS DE DEUXIEME GENERATION [4], [8]

Ils sont obtenus à partir de biomasse sans concurrence avec l'utilisation alimentaire : paille de céréales, bois et résidus forestiers et cultures dédiées. Il y a deux filières de production possibles :

I.1.2.2.1. LA FILIERE BIOCHIMIQUE

Il s'agit de la production d'éthanol cellulosique par fermentation. Cette voie s'effectue en trois grandes étapes. La première étape consiste à extraire la cellulose puis

à la transformer en glucose par hydrolyse à l'aide des enzymes ; le glucose est fermenté par des levures en éthanol lors de la seconde, et la dernière concerne la purification par distillation et déshydratation du bioéthanol.

I.1.2.2.2. LA FILIERE THERMOCHIMIQUE

Pour cette voie, la biomasse est d'abord traitée par pyrolyse. Ensuite elle est gazéifiée à plus de 1 000 °C en présence de vapeur d'eau ou d'oxygène. On obtient ainsi le gaz de synthèse, constitué de monoxyde de carbone (CO) et dihydrogène (H₂). L'étape suivante est la transformation chimique ou catalytique du gaz de synthèse en paraffines linéaires lesquelles, hydrocraquées et isomérisées, produiront un gazole de synthèse.

I.1.2.3. LES BIOCARBURANTS DE TROISIEME GENERATION [4]

Il s'agit de carburants obtenus à partir de micro-algues ou algo-carburants. Les micro-algues peuvent fournir différents types d'énergies renouvelables. Il s'agit notamment du méthane produit par la digestion anaérobie des algues, du biodiesel dérivé de l'huile des micro-algues ainsi que de la production d'hydrogène par photobiologie.

L'idée d'utiliser les micro-algues comme sources de carburant n'est pas nouvelle, mais elle commence à être prise en compte sérieusement en raison de l'escalade des prix du pétrole et du réchauffement de la planète qui est associé à la consommation des combustibles fossiles.

La culture des micro-algues semble, d'un point de vue théorique, 30 à 100 fois plus efficace que les oléagineux terrestres d'après certains auteurs. Pour obtenir un rendement optimal en huile, la croissance des micro-algues doit s'effectuer avec une concentration en CO₂ d'environ 13 %. Ceci est possible à un coût très faible grâce à un couplage avec une source de CO₂, par exemple une centrale thermique au charbon, au gaz naturel, au biogaz, ou à une unité de fermentation alcoolique, ou encore une cimenterie. La culture de micro-algues dans des bassins ouverts est aussi expérimentée dans des fermes d'algues au Nouveau Mexique et dans le désert du Néguev. Cependant, d'importants défis demeurent entiers (prix, apport d'engrais, impact sur l'environnement, limitation par le rendement de la photosynthèse...).

I.2. LES BIODIESELS [9], [10], [11], [12]

Le biodiesel est un diesel produit à partir de l'huile végétale ou animale. Il existe plusieurs méthodes de synthèse du biodiesel à partir des huiles végétales, parmi lesquelles on peut citer :

- La pyrolyse
- La dilution
- Le craquage et l'hydrocraquage
- La microémulsion
- La transestérification

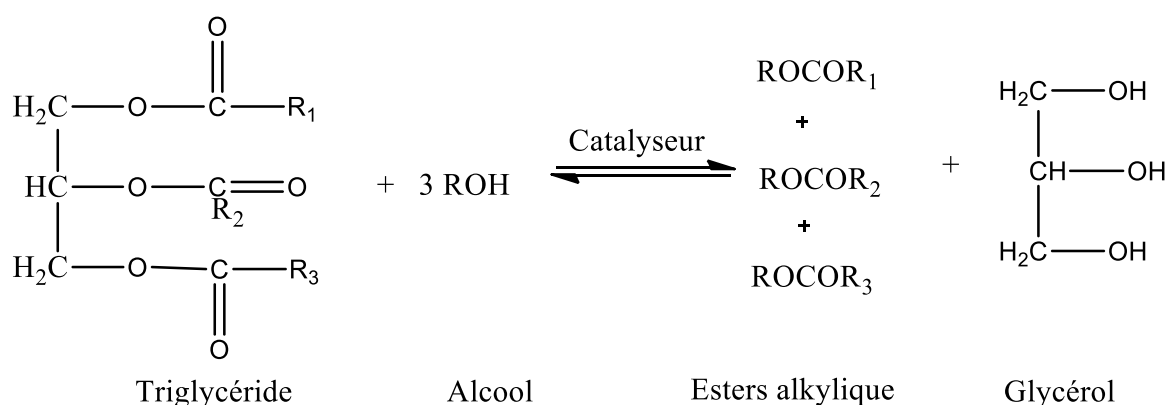
Cependant la transestérification est la plus adaptée au contexte de carburant de remplacement.

I.2.3. TRANSESTERIFICATION [9] [13] [14][15] [16] [17][18] [19] [20]

La transestérification est la réaction d'un alcool sur un ester pour donner un autre ester en utilisant un acide ou une base comme catalyseur. Les molécules de diester obtenues au cours de cette réaction chimique ont une taille suffisamment petite leur permettant d'être utilisées comme carburant dans les moteurs à allumage par compression (moteur Diesel).

La transformation des huiles ou des graisses en esters éthyliques ou méthyliques permet de réduire la masse moléculaire à un tiers de celle de l'huile, de réduire la viscosité d'un facteur huit, de réduire la densité et d'augmenter la volatilité.

Les huiles végétales sont essentiellement des triglycérides. Leur réaction avec l'alcool conduit à des esters alkylés d'huiles végétales et au glycérol.



Equation I.3: Réaction de transesterification de triglycéride avec l'alcool

C'est une réaction réversible, catalysée par un acide ou une base. Pour rendre la réaction complète, on met un grand excès d'alcool ROH qui sert souvent de solvant.

Cette réaction peut être effectuée par catalyse homogène, avec des catalyseurs solubles dans le milieu réactionnel, ou par catalyse hétérogène, avec des catalyseurs totalement insolubles dans les réactifs.

La catalyse hétérogène présente des avantages significatifs en matière de respect de l'environnement. Elle répond aux critères associés aux nouveaux concepts de « chimie verte », car la pureté des produits obtenus, associée à des rendements de synthèse élevés, conduit à une disparition pratiquement totale de rejets polluants. De plus, l'absence de sels dans les produits de réaction n'impose pas, à la différence de la catalyse homogène, des traitements coûteux de purification, et élargit les possibilités de débouchés industriels de la glycérine, sans avoir à la purifier au préalable.

1.2.3.1. LES ESTERS METHYLIQUES D'HUILES VEGETALES (EMHV)

Les esters méthyliques sont obtenus par réaction de transestérification des triglycérides avec le méthanol. Les taux de conversion ainsi que les rendements sont très satisfaisants avec cet alcool, ce qui s'explique par son pouvoir solvant, son faible encombrement stérique et son caractère acide plus élevé par rapport aux autres alcools linéaires ou ramifiés.

1.2.3.2. LES ESTERS ETHYLIQUES D'HUILES VEGETALES (EEHV)

La réaction de transestérification peut également être conduite avec de l'éthanol, et plus particulièrement du bioéthanol. La production d'EEHV augmente sans cesse du fait de ses multiples applications dans le domaine alimentaire et cosmétique. En effet, ces molécules sont à 100 % d'origine biomasse grâce à l'utilisation d'huiles végétales et de bioéthanol.

1.2.3.3. VALORISATION DES SOUS – PRODUITS DU BIODIESEL

Le glycérol est un co-produit de la réaction de transestérification. Sa valorisation est déterminante pour l'équilibre économique de la filière. Cette glycérine possède un marché très vaste en raison du développement important de nouvelles applications dans les produits de soins personnels (agent hydratant, solvant et lubrifiant) et d'hygiène corporelle et dentaire (savons, shampoings, dentifrices, bains de bouche) ou dans l'industrie alimentaire (agent humectant, solvant d'arôme, émulsifiant, stabilisant).

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

D'ANALYSE UTILISEES

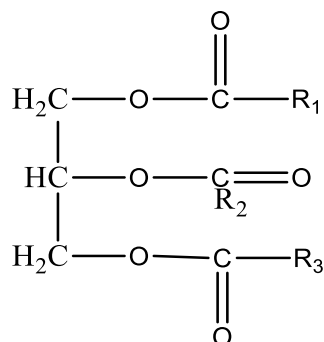
II.1. L'HUILE VEGETALE

II.1.1. DEFINITION [3] [21] [22]

Les huiles végétales sont des substances hydro-insolubles produites à partir des différentes parties d'une plante telles que le soja (graine), ou de la noix de coco pour ne citer que celles-là. Elles sont majoritairement composées de triglycérols communément appelés triglycérides. Ceux-ci sont les composés d'une molécule de glycérol et de trois molécules d'acides gras. Ce sont donc des triesters du glycérol (glycérine) et d'acides gras. Les huiles végétales sont composées à environ de 95 % de glycérides : triglycérides (TG) majoritaires, diglycérides (DG) et monoglycerides (MG).

II.1.2. STRUCTURE DE L'HUILE VEGETALE [18]

Du point de vue structural, un triglycéride est une molécule de glycérol connectée à trois molécules d'acides monocarboxyliques, à longue chaîne hydrocarbonée appelés acides gras. Contrairement aux hydrocarbures constitués exclusivement d'hydrogène et de carbone, les molécules d'huile végétale contiennent de l'oxygène et ont la structure chimique suivante :



1 Figure II.1 : Structure de triglycéride

Il existe plusieurs types d'huiles selon les acides gras qui les constituent. Parmi ces huiles nous pouvons citer :

- ❖ Les huiles de type palmitique qui possèdent plus de 25 % d'acide palmitique : ce sont généralement des huiles semi-concrètes, comme l'huile de palme, et saturées.
- ❖ Les huiles ou beurre de type stéarique : ce sont le beurre de karité, de cacao également saturées.

- ❖ Les huiles de type oléique, les plus répandues des huiles, et dont l'indice d'iode est compris entre 80 et 110. Elles contiennent peu d'acide linoléique et pas ou peu d'acide linoléique (huile d'olive, d'arachide, ...).
- ❖ Les huiles de type linoléique très liquides, leurs indices d'iode sont généralement supérieurs à 110. Elles sont généralement semi-siccatives (tournesol, hévéa, coco, coton etc.).
- ❖ Les huiles tri-insaturées qui contiennent des acides de plus de 18 carbones (lin, poisson, colza).

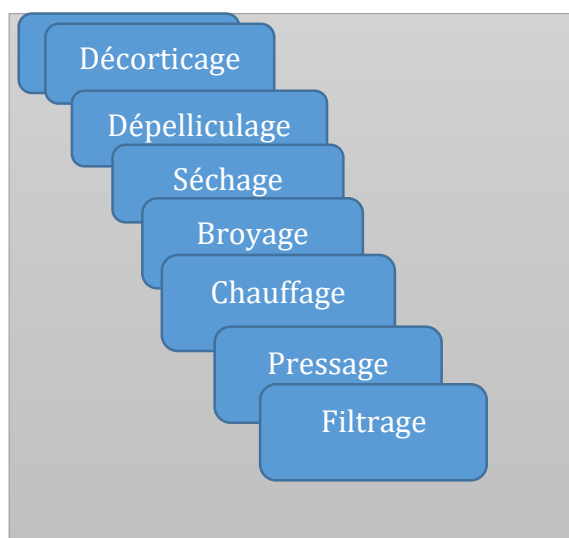
II.1.3. MODE D'EXTRACTION D'HUILE [2] [22]

Selon les matières premières, l'extraction d'huile végétale peut être faite par simple pression de l'espèce, par voie chimique en utilisant un solvant approprié, ou même par combinaison des deux méthodes. Dans cette étude, on considère surtout l'extraction par pression et l'extraction au solvant, et qui sont toutes les deux compatibles aux graines oléagineuses.

II.1.3.1. EXTRACTION PAR PRESSION

La première pression des graines donne, d'une part de l'huile dite «de première pression » et d'autre part, un résidu solide de tourteau.

Pour la transformation des graines en huile, il y a quelques étapes à suivre :



II.1.3.2. EXTRACTION PAR SOLVANT

Les substances à traiter sont mises en contact avec un liquide susceptible d'entraîner en solution les matières grasses qu'elles contiennent.

Ce procédé est réservé à celles qui sont pauvres en corps gras, si elles sont riches, il est indiqué de les traiter au préalable par pression et de faire agir ensuite un solvant qui assure l'épuisement total de la matière première.

II.1.4. RAFFINAGE DE L'HUILE

Les huiles végétales extraites peuvent avoir une destination alimentaire ou industrielle. Dans les deux cas, elles doivent être traitées tant pour leur donner la qualité correspondante au but poursuivi que pour faciliter leur conservation.

Les huiles brutes extraites des graines oléagineuses contiennent, outre les triglycérides qui les constituent, une série d'impuretés et des substances, plus ou moins abondantes qu'il est nécessaire d'éliminer pour obtenir des denrées comestibles de bonne qualité. Ces impuretés peuvent être physiques ou chimiques. La plupart des impuretés sont éliminées avant le stockage de l'huile brute.

Cette opération a pour but d'éliminer les matières qui donnent à l'huile un aspect trouble et de la rendre limpide.

II.1.5. COMPOSITION CHIMIQUE DE L'HUILE VEGETALE [4]

L'intérêt de connaître la composition d'une huile est évident puisque celle-ci va avoir une influence sur les caractéristiques physiques essentielles pour évaluer la qualité du biodiesel qui en résulte comme la viscosité, le point de fusion et la stabilité thermique. Les huiles végétales sont constituées essentiellement de triglycérides, d'acides gras libres et de produits secondaires.

Les produits secondaires, dont la teneur maximale est de l'ordre de 1 à 5 %, dans une huile brute normale sont essentiellement :

- Les phospholipides (léchitine, céphaline) source de gomme,
- Les carotènes et les xanthophylles (polyinsaturés) très polymérisables,
- Les tocophérols (antioxydants naturels),
- Les stérols libres ou estérifiés
- Les alcools triterpéniques
- Les monoglycérides (qui risquent de cristalliser),
- Les diglycérides,
- Des traces d'eau, de silice, etc.

Dans certains cas, une mauvaise fabrication artisanale de l'huile ou un stockage inadéquat peuvent entraîner une présence importante de ces produits secondaires.

II.1.6. NOMENCLATURE DES ACIDES GRAS [23]

- ACIDES GRAS INSATURES :

Il existe deux nomenclatures des acides gras : nomenclature chimique et nomenclature physiologique.

- **NOMENCLATURE CHIMIQUE:**

Pour la nomenclature chimique, la numérotation se fait à partir de l'extrémité de la fonction carboxylique et on mentionne les positions de toutes les insaturations et les substituants rattachés à la longue chaîne.

Exemple : l'acide Oléique **C18 : 1 ω 9** (figure II.2)

où **18** : Le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne

1 : Le nombre d'insaturation

ω 9 : indique la position de l'insaturation dans la chaîne

« : » : Indique qu'on est en présence de composé éthylénique

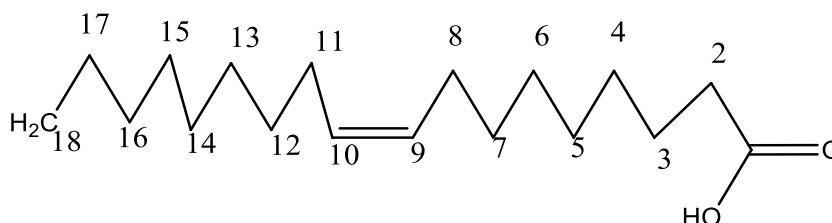


Figure II.2 : Nomenclature chimique de l'acide Oléique

ACIDES GRAS SATURÉS :

Pour les acides gras saturés, la nomenclature utilisée est : **Cn : 0**

où **n** : est le nombre d'atomes de carbone

Exemple : Acide palmitique **C16 : 0** $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-COOH}$

• NOMENCLATURE PHYSIOLOGIQUE :

Pour la nomenclature physiologique, la numérotation se fait en sens inverse c'est-à-dire comptée à partir du méthyle terminal.

Exemple : prenons l'acide α -linolénique **C18 : 3 ω 3** (figure II.3)

où **18** : Le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne

3 : Le nombre d'insaturations

ω 3 : indique la position de nombre d'insaturation dans la chaîne

« : » : Indique qu'on est en présence de composé éthylénique

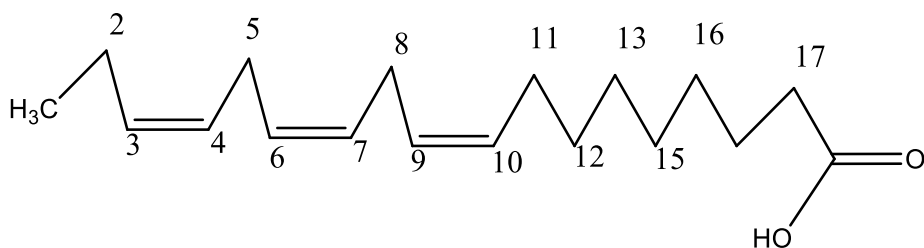


Figure II.3: Nomenclature physiologique de l'acide α -linoléique

Le tableau II.1 donne quelques classes d'acides gras.

Tableau II.1 : Classes des acides gras

Acides gras	Nombre d'atomes de carbone	Formule	Classe
Laurique	C12 :0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	Saturé
Myristique	C14 :0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	Saturé
Palmitique	C16 :0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	Saturé
Stéarique	C18 :0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	Saturé
Oléique	C18 : 1 ω 9	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Mono-insaturé
Linoléique	C18 : 2 ω 6	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Poly-insaturé
Alpha-Linolénique	C18 : 3 ω 3	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Poly -insaturé
Arachidique	C20 :0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{COOH}$	Saturé
Béhénique	C22 :0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{20}-\text{COOH}$	Saturé
Lignocérique	C24 :0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{22}-\text{COOH}$	Saturé

II.2. METHODES D'ANALYSES UTILISEES

II.2.1. METHODES D'ANALYSE DES ACIDES GRAS [9] [24] [25]

L'huile végétale est principalement constituée d'un mélange de triesters d'acides gras. La nature et la proportion de ces acides sont différentes selon les huiles. La chromatographie en phase gazeuse (CPG) permet d'obtenir ces informations.

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode de séparation de composés susceptibles d'être vaporisés (sans décomposition) par chauffage.

La séparation se fait dans une colonne par adsorption. Elle permet :

- La microanalyse (du μg au mg) ;
- La séparation des mélanges complexes ;
- Une analyse qualitative et quantitative aisée ;
- Des analyses dans des nombreux domaines d'applications.

Un appareil de CPG comprend 3 modules spécifiques : un injecteur, une colonne contenue dans une enceinte thermostatée (four) et un détecteur relié à un intégrateur ou un ordinateur.

L'analyse débute à l'instant où on introduit une très petite quantité de l'échantillon, sous forme liquide ou gazeuse, dans l'injecteur, qui a la double fonction de le porter à l'état de vapeur et de l'amener dans le flux gazeux en tête de la colonne. Celle-ci se présente comme un tube de faible section enroulé sur lui-même, de un à plus de 100 m de longueur suivant les cas et contenant la phase stationnaire. Cette colonne est placée dans une enceinte à température régulée. Elle peut servir à des milliers d'injections successives. La phase gazeuse qui a traversé la colonne passe dans le détecteur avant de sortir à l'air libre. Les signaux donnés par ce dernier seront interprétés pour avoir une information sur la composition de l'échantillon analysé.

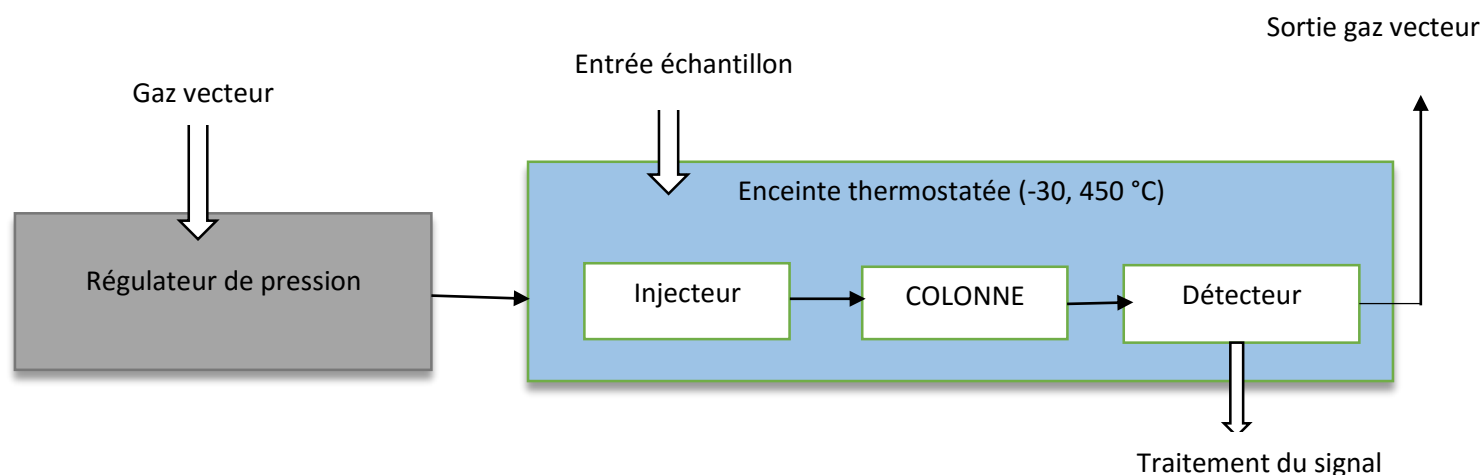


Figure II.4 : Principe d'une installation de CPG

❖ *LONGUEUR DE CHAÎNE EQUIVALENTE*

En 1956, une relation entre le logarithme de temps de rétention réduit ($T'R$) et le nombre de carbones n des acides gras saturés à chaîne normale a été mise en évidence par James et Martin. La relation, $\log T'R = an + b$ donne une droite de régression linéaire, à partir des points correspondants aux acides gras saturés. Ceci a donné naissance à la notion de longueur de chaîne équivalente (LCE) qui est, par définition, « le nombre d'atomes de carbone d'un acide gras fictif à chaîne normale saturée qui aurait le même temps de rétention (TR) que l'acide gras considéré ». La valeur de LCE d'un ester méthylique d'acide gras non saturé peut être déterminée par extrapolation d'une droite tracée à partir des temps de rétention des esters méthyliques d'acides gras saturés.

Les acides gras qui ont le même nombre d'atomes de carbone sortent, donc, en général dans une fourchette entre 0 et 1 unité LCE selon que la chaîne grasse possède des ramifications et/ou des insaturations.

Le calcul de la LCE s'effectue traditionnellement par interpolation ou extrapolation entre deux acides gras saturés pairs successifs, le plus souvent 16:0 et 18:0, la formule de calcul est la suivante :

$$LCE = n - 2 \frac{\log \left[\frac{t'_r}{t'_n} \right]}{\log \left[\frac{t'_{n-2}}{t'_n} \right]}$$

Où

n: Nombre d'atomes de carbone de l'acide gras saturé pris comme référence (n = 18).

t'_r : Temps de rétention, corrigé du temps mort, de l'acide gras à déterminer.

t'_n : Temps de rétention, corrigé du temps mort, de l'acide gras à n atomes de carbone.

t'_{n-2} : Temps de rétention, corrigé du temps mort, de l'acide gras saturé à n-2 atomes de carbone.

II.2.2. CARACTERISATION DE L'HUILE VEGETALE ET DU BIODIESEL [4], [9]

Pour caractériser les huiles ou les biodiesels, on fait appel à deux types de propriétés à savoir : les propriétés physiques et les propriétés chimiques.

II.3.2.1. DETERMINATION DES PROPRIETES PHYSIQUES

▪ DENSITE

C'est le rapport de la masse d'un volume d'huile (exprimée en kg/m³, kg/dm³ ou g/cm³), mesurée à une température donnée, à celle d'un même volume d'eau à 4 °C. Elle est généralement déterminée à 20 °C et on la désigne par d_4^{20} .

Pour les liquides, une mesure précise de densité utilise un pycnomètre. La densité est une grandeur sans dimension et sa valeur s'exprime sans unité de mesure. La densité légale a pour symbole.

$$d_{t^{\circ}C} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \quad (1)$$

$$d_4^{20} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \Delta + 0,0012 \left[1 - \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \Delta \right] \quad (2)$$

Δ : Densité de l'eau à une température donnée
 m_1 : Masse du pycnomètre + eau
 m_0 : Masse du pycnomètre vide
 m_2 : Masse du pycnomètre rempli de l'échantillon.
 d_4^{20} : Densité à 20°C

Pour l'huile, elle renseigne sur le degré d'insaturation, l'état d'oxydation ou la polymérisation.

Les biodiesels sont en général, légèrement plus lourds que le gasoil. Leurs densités sont aux alentours de 0,88 (0,84 pour le gasoil). La connaissance de cette caractéristique peut aider à détecter les falsifications subies par le biodiesel.

▪ VISCOSITE

La viscosité est définie comme la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière.

La viscosité dynamique ou absolue est la « vraie » viscosité, elle est déduite de la loi de Newton relative à l'écoulement laminaire définie par la relation :

$$\frac{F}{S} = \eta \frac{dU}{dh}$$

Avec :

$F/S = \tau$: Contrainte ou tension de cisaillement, exprimée dans le SI en N/m² ;

$dU/dh = \gamma$: vitesse de déformation, souvent appelé gradient de vitesse ou « taux de cisaillement », exprimée dans le SI en s⁻¹ ;

η : Coefficient de viscosité dynamique ou simplement la « viscosité dynamique ».

La viscosité dynamique s'exprime dans le SI en Pa.s (Pascal.seconde), mais on utilise dans la pratique le sous-multiple mPa.s (millipascal.seconde). Dans le système CGS, l'unité de viscosité dynamique est la dyne-seconde par centimètre carré (dyn.s/cm²), soit le Poise (Po) et 1 cPo = 1 mPa.s (1 cPo est très sensiblement la viscosité de l'eau à 20 °C). Les liquides dont l'écoulement vérifie la loi de Newton sont dits « liquides newtoniens », leur viscosité est indépendante du taux de cisaillement. Tels sont le cas des huiles minérales et la plupart des huiles de synthèse.

La viscosité cinématique est plus facile à mesurer que la viscosité dynamique. La viscosité cinématique d'une huile s'obtient par la mesure, à une température donnée, du temps d'écoulement d'un certain volume d'huile à travers un tube capillaire calibré. Elle

est proportionnelle au temps d'écoulement (le coefficient de proportionnalité étant la constante du tube). On définit alors la viscosité cinématique par la relation :

$$v = \frac{\eta}{\rho} = k.t$$

Avec :

v : viscosité cinématique (m^2/s)

η : viscosité dynamique (Pa.s)

ρ : masse volumique (kg/m^3)

k : constante du tube

t : temps d'écoulement de l'huile (s)

L'unité de viscosité cinématique, dans le SI, est le mètre carré par seconde (m^2/s), mais on utilise plus souvent le sous-multiple millimètre carré par seconde (mm^2/s), équivalent au centistokes (cSt) dans le système CGS.

▪ INDICE DE REFRACTION [27]

L'indice de réfraction est le rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide et sa vitesse dans le milieu considéré : $n_0 = \frac{C}{V}$. Mais il est pratiquement toujours mesuré par rapport à l'air. C'est le rapport entre les sinus de l'angle d'incidence d'un rayon lumineux dans l'air et l'angle de réfraction du rayon réfracté dans le milieu considéré (figure II.5).

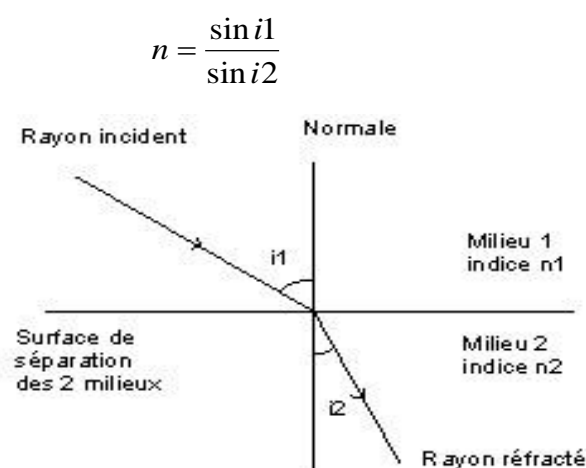


Figure II.5 : Phénomène de réfraction

▪ POINT DE FUSION

Par définition, le point de fusion est la température à laquelle l'huile passe de l'état solide à l'état liquide.

Mais cette grandeur est difficile à mesurer pour les corps gras, car ceux-ci n'ont pas de point de fusion, mais un intervalle de fusion plus ou moins étendu.

Cet intervalle dépend en outre du traitement préalable de la graisse : fusion, refroidissement rapide ou lent, avec ou sans agitation..., par conséquent, les résultats ne peuvent pas être reproductibles; des écarts de près de 10 °C ont pu être observés sur un même échantillon entre diverses opérations.

II.3.2.2. DETERMINATION DES PROPRIETES CHIMIQUES

▪ INDICE DE SAPONIFICATION

L'indice de saponification correspond à la masse de potasse exprimée en mg, nécessaire pour neutraliser les acides gras libres et pour saponifier les acides gras combinés dans un gramme de corps gras.

Le principe est un dosage en retour qui consiste à faire réagir à chaud une solution d'acides gras avec un excès de potasse puis à doser cet excès par une solution d'acide chlorhydrique. Cet indice de saponification est déterminé suivant les indications des normes NF T 75-104 et ISO 1241-1980

L'indice de saponification est alors donné par :

$$IS = \frac{(V_0 - V_1) \times C_{HCl} \times M_{KOH}}{m}$$

V_0 : Volume en ml de la solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 1mol/l pour le titrage du blanc

V_1 : Volume en ml de la solution d'acide chlorhydrique (HCl) à 1mol/l pour le titrage d'échantillon.

C_{HCl} : Normalité exacte de la solution chlorhydrique

m : Masse (g) d'échantillon.

La réaction de saponification est lente et incomplète. Pour l'accélérer et la rendre aussi complète que possible, il faut opérer en phase homogène et à température élevée en présence d'un excès de base.

▪ INDICE D'ACIDE

L'indice d'acide d'un corps gras est la quantité de potasse exprimée en mg, nécessaire pour neutraliser son acidité libre. La teneur en acides libres des corps gras augmente avec le temps, l'indice d'acide permet donc de juger de leur état de détérioration.

Il donne une idée de la stabilité thermique de l'huile notamment le point de fumée et le point éclair qui baissent fortement lorsque l'acidité de l'huile augmente. Celle-ci peut aussi entraîner des problèmes de corrosion.

Cet indice est déterminé selon les indications de la norme ISO 1242 : 1999(F).

Pour calculer l'indice d'acide on applique la relation suivante

$$IA = \frac{M_{KOH} \times V_{KOH} \times C_{KOH}}{m_{huile}}$$

M_{KOH} : Masse molaire de KOH (56,1 g/mol)

V_{KOH} : Volume de la solution titrée de KOH utilisée (mL)

C_{KOH} : Concentration exacte de la solution titrée de KOH (mol /L)

m_{huile} : Masse de la prise d'essai (g).

▪ INDICE D'IODE

L'indice d'iode d'un lipide est le nombre de grammes d'iode réagissant avec 100 g d'huile. Le principe consiste à effectuer une réaction d'addition de l'iode sur les sites insaturés (doubles liaisons surtout) présents dans les chaînes d'acides gras des huiles.

Il s'agit d'une solution de monochlorure d'iode (ICl), composé plus réactif que le diiode mais strictement équivalent à celui-ci au point de vue du nombre de moles fixées sur les doubles liaisons. Mis en excès connu, ICl se fixe sur les doubles liaisons du corps gras. L'indice d'iode est déterminé selon la norme NF ISO 3961.

L'indice d'iode est alors donné par :

$$Ii = \frac{(V_T - V_E) \times 1,269}{m}$$

I_i : Indice d'iode

V_T : Volume (mL) de thiosulfate versé pour le témoin

V_E : Volume (mL) de thiosulfate versé pour l'échantillon

m : Masse (g) d'échantillon

L'indice d'iode permet de mesurer le degré d'insaturation d'un carburant. L'insaturation peut entraîner la formation de dépôts et des problèmes de stabilité du carburant (biodiesel ou huile végétale) entreposé.

▪ INDICE D'ESTER

Il s'agit du nombre de milligrammes de KOH nécessaires à la neutralisation des acides libérés par l'hydrolyse des esters contenus dans 1 g d'huile. L'indice d'ester est déterminé suivant les indications de la norme ISO 709 : 2001(F).

L'indice d'ester, **IE** est donné par l'équation ci-après :

$$IE = \frac{28,05}{m}(V_0 - V_1) - IA$$

Où :
 V_0 : Volume en mL de HCl 0,5 N utilisé pour l'essai à blanc
 V_1 : Volume en mL de HCl 0,5 N utilisé pour la prise d'essai
 m : Masse en g d'huile.

Cette formule est valable si et seulement si l'indice d'ester est déterminé indépendamment de l'indice d'acide.

Dans le cas où la détermination est effectuée sur la solution provenant de la détermination de l'indice d'acide, **IE** est calculé comme suit :

$$IE = \frac{28,05}{m}(V_0 - V_1')$$

où

V_1' est le volume, en mL, de solution de HCl 0,5 N utilisé dans cette nouvelle détermination.

▪ TAUX D'INSAPONIFIABLES

On entend par matières insaponifiables d'un corps gras, l'ensemble des produits présents après saponification de celui-ci par un hydroxyde alcalin, extraction par un solvant spécifique et élimination de ce dernier. Cet ensemble est formé par des constituants naturels extraits de matières grasses tels les stérols, les tocophérols, les alcools aliphatiques supérieurs, les pigments et les hydrocarbures naturels.

Elle est donnée par l'expression suivante :

$$\text{Insaponifiable (\%)} = \frac{(m_1 - 0,28 \times V \times C_{KOH}) \times 100}{m}$$

$m(g)$: Masse de la prise d'essai

$m_1(g)$: Masse du résidu

$V_{KOH}(ml)$: Volume de la solution titré de KOH utilisée

C_{KOH} : Concentration de KOH utilisée (mol/L).

II.3.2.3. CARACTERISATION DES PROPRIETES SPECIFIQUES DU BIODIESEL [4] [18]

Les esters alcooliques d'huiles végétales doivent répondre à des certaines caractéristiques spécifiques pour qu'ils soient utilisés comme combustibles dans un moteur diesel. Parmi ces caractéristiques, on peut citer :

- **POINT D'ECLAIR**

C'est la température minimale à laquelle le biodiesel s'enflamme instantanément en présence d'une flamme ou d'une étincelle. Elle est d'environ 160 °C pour les biodiesels mais peut diminuer radicalement si les alcools résiduels n'ont pas été effectivement éliminés lors du lavage.

- **POINT DE TROUBLE**

C'est la température à partir de laquelle l'ester perd sa fluidité et où les premières particules solides apparaissent.

- **TENEUR EN EAU**

Elle mesure la quantité d'eau dissoute et/ou dispersée dans le biodiesel. Sa connaissance est aussi importante que pour les autres paramètres. En effet une quantité excessive d'eau dans le biodiesel conduit à la corrosion du système d'alimentation des moteurs: l'eau attaque directement le métal par phénomène de corrosion, ou elle s'acidifie au cours du temps et dissout le métal.

- **INDICE DE CETANE**

Ce paramètre est caractéristique du carburant à moteur diesel. Il est lié au délai d'allumage. En effet, un carburant a un indice de cétane égal à X, si dans le moteur standard, il a un délai d'allumage équivalent à celui d'un mélange de X parties en volume de cétane et (100 – X) parties d'alphaméthylnaphtalène. Il est caractéristique des qualités du combustible. L'indice de cétane est déterminé sur moteur CFR. Le moteur CFR est un moteur expérimental monocylindrique à taux de compression variable par déplacement du fond du cylindre. Le principe consiste à introduire l'échantillon dans le moteur puis à déceler l'explosion grâce à une membrane déformable sur laquelle repose une aiguille (bouncing pin).

L'indice de cétane peut aussi être déterminé à l'aide de la formule de KLOPFENSTEIN. C'est la façon la plus rapide. La relation de KLOPFENSTEIN est obtenue à partir des indices d'iode et de saponification des esters déterminés expérimentalement selon la relation :

$$I_{C\acute{e}tane} = 46,3 + \frac{5458}{I_{Sapo}} - 0,225 \times I_{iode}$$

▪ POUVOIR CALORIFIQUE

C'est la mesure de la valeur énergétique d'un combustible. On l'exprime en joules dégagés par la quantité unitaire choisie (J/kg ou J/m³ ou J/mole). Si les conditions opératoires permettent de supposer que l'eau contenue dans le combustible ou provenant de la combustion reste à l'état vapeur, la chaleur dégagée par la combustion totale d'une quantité unitaire de combustible représente le pouvoir calorifique inférieur (PCI). Si au contraire, la vapeur d'eau a été condensée, cette condensation libère une certaine quantité d'énergie qu'il faudra ajouter au PCI et on a alors le pouvoir calorifique supérieur (PCS). PCS et PCI sont reliés par la relation empirique :

$$PCI = PCS - 25,2(e - 9h)$$

Avec e : pourcentage d'eau dans le combustible et h : pourcentage d'hydrogène

En général, les huiles végétales produisent 5 à 18 % moins d'énergie que le gazole. Pratiquement, on détermine expérimentalement le pouvoir calorifique par calorimétrie mais on peut aussi le déterminer par calcul. Une équation empirique utilisée pour calculer la chaleur de combustion en kcal/kg à partir des indices de saponification (Is) et d'iode (Ii) est la suivante :

$$P_c = 11380 - I_i - 9,15 \times I_s$$

Pc : Pouvoir calorifique inférieur en kcal/kg (1kcal/kg = 4,18kj/kg)

▪ MASSE MOLECULAIRE MOYENNE

La masse moléculaire est le rapport entre la masse d'une molécule et l'unité de masse des atomes: u.m.a. (équivalente à 1/12 de la masse d'un atome de carbone 12).

Pour les échantillons polymoléculaires on doit parler de la masse moléculaire moyenne, mathématiquement elle est définie par

$$M = \sum X_i M_i,$$

où

X_i : la fraction molaire du constituant i

M_i : la masse molaire du constituant i.

DEUXIEME PARTIE : TRAVAUX PERSONNELS

CHAPITRE III : PREPARATION ET CARACTERISATION DE L'HUILE

III.1. PREPARATION ET DENOMINATION DES ECHANTILLONS

❖ HUILE PURE

L'huile OILST est d'origine algérienne produite par des paysans dans leurs activités agricoles, et employée surtout dans leurs tracteurs. Elle est utilisée telle quelle.

Elle est élaborée à partir d'un mélange uniquement d'huiles 100 % végétales (base soja et de tournesol). L'huile de marque OILST contient selon les indications reçues ; 20 % de tournesol et 80 % de soja.

❖ HUILE USAGEE

Cette huile pure est utilisée pour la friture. Après usage, elle est nommée HOF.

III.1.1.PURIFICATION DE L'HUILE HOF

En tant qu'huile usagée, l'huile HOF présente des impuretés suite à sa dernière utilisation. Or ces impuretés, peuvent influencer sur la réaction de transestérification car la présence d'autres constituants dans l'huile rend la réaction très lente voire même incomplète.

Ainsi, pour favoriser le taux de conversion en ester, il est indispensable d'éliminer toutes les impuretés présentes dans l'huile avant sa transestérification.

L'objectif de la préparation de l'huile de friture usagée est donc de raffiner l'huile brute

La purification de l'huile s'effectue en trois étapes :

- filtration à partir, soit à l'aide du papier filtre,
- centrifugation,
- bain marie et étuve.

TENEUR EN EAU

Il est indispensable de chauffer l'huile de friture usagée pour éliminer totalement la quantité d'eau restant dans l'huile après sa récupération. Mais il est recommandé de ne pas maintenir l'huile trop longtemps à une température supérieure à 100°C pour préserver ses propriétés. Plusieurs examens ont pu démontrer que la plupart des huiles végétales ont une température critique aux alentours de 100°C selon la norme DIN

6886. En effet, l'huile de friture non traitée est oxydée. Le tableau III.1 montre le résultat du chauffage.

Tableau III.1: Purification de l'huile friture

HOF	Teneur en eau
Avant chauffage	0,002 % à 60°C
Après chauffage	Rien

Le passage de l'échantillon dans une étuve permet donc d'enlever les traces d'eau.

III.2. COMPOSITION CHIMIQUE DE L'HUILE OILST

La séparation des acides gras sous forme d'esters méthyliques a été réalisée à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse en utilisant une colonne Carbowax 20M.

III.2.1. ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE DE L'HUILE

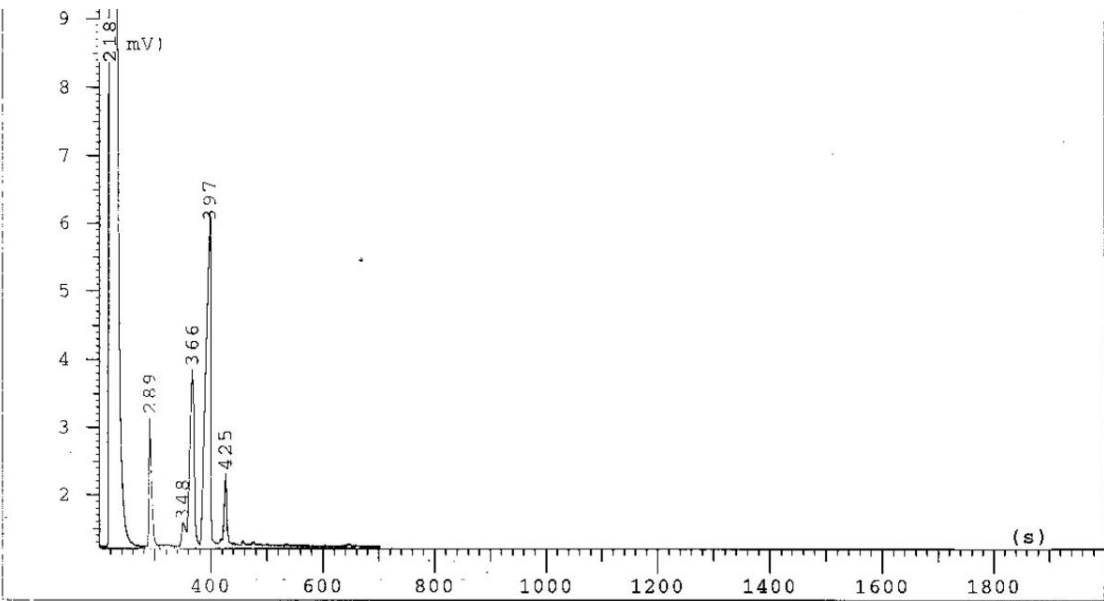
III.2.1.1. PROFIL CHROMATOGRAPHIQUE ET RESULTATS DE L'ANALYSE

L'analyse a été menée sur un appareil de chromatographie en phase gazeuse de marque SHIMADZU GC-17A (Ver.3), selon les conditions opératoires ci-après :

- ❖ Colonne Carbowax 20M, en silice fondue BONDED PHASE BP20(polar) (30m x 0,32mm x 0,25µm)
- ❖ Température du four : Isotherme à 220 °C
- ❖ Température du détecteur (FID) : 260 °C
- ❖ Température de l'injecteur : 260 °C
- ❖ Gaz vecteur : hydrogène
- ❖ Volume injecté : 0,1µl.

Les figures III.1 et III.2 montrent les chromatogrammes obtenus pour les deux échantillons.

Analyse : A2456 OILST E1 12/01/2017 16 :31



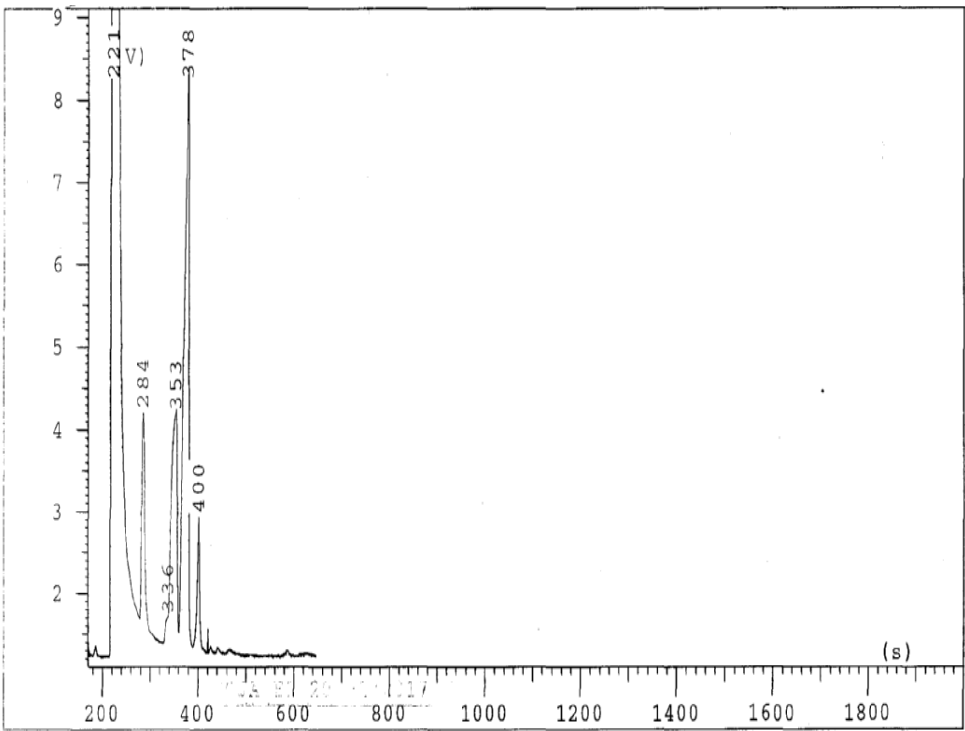
A2456S OILST E 1
12/01/2017 16 :31
RESULTATS D'INTEGRATION

FICHER : 02456 OILTS E 2
METHODE : MI 1001

TEMPS	SURFACE	CB
218	16 72118	z1
289	9825	Z1
348	2633	Z1
366	22536	Z2
397	46556	Z3
425	5412	Z1
TOTAL :	1759080	

Figure III.1: Profil Chromatographique de l'huile OILST pure (HOP)

Analyse : A2495 OILST E2 20/01/2017 17: 34



A2495S OILTS E2 20/01/2017 17 : 34
RESULTATS D'INTEGRATION

FICHER : A2495 OILST E1
METHODE : MI1001

TEMPS	SURFACE	CB
162	983	Z1
221	3485361	Z1
284	17979	Z1
336	10384	So
353	32237	t1
378	72902	t1
400	8528	t1
TOTAL :	3628374	

Figure III.2 : Profil Chromatographique de l'huile OILST Friture (HOF)

❖ NATURE ET PROPORTION DES ACIDES GRAS

Pour identifier les acides gras, il faut d'abord calculer l'indice LCE

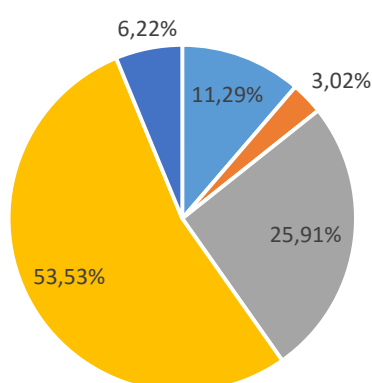
Après ce calcul, il faut comparer les résultats avec ceux des banques de données et identifier ensuite les acides gras correspondant aux LCE calculés.

Le Tableau III.2 et la figure III.3 ci-dessous résument les résultats d'analyse réalisée par CPG. Ils indiquent les natures ainsi que les taux respectifs d'acides gras présents dans les échantillons étudiés.

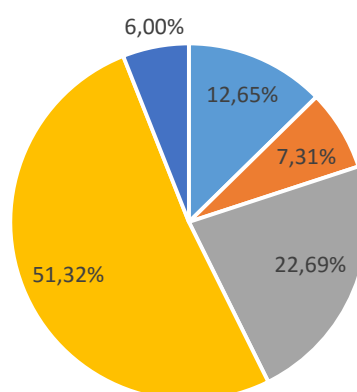
Tableau III.2: Résultats du calcul de LCE, de l'identification des acides gras et de leurs teneurs respectives dans HOP et dans HOF

Pic	t	tr'	LCE Calculée	Notation	Concentration relative de l'échantillon (en %)		Identification du Pic
					HOP	HOF	
1	218-221	0	-	-	-	-	Solvant
2	289-284	71-63	16,00	C16 :00	11,29	12,65	Acide Palmitique
3	348-336	130-115	18,00	C18 :00	3,02	7,31	Acide Stéarique
4	366-353	148-132	18,25	C18 :1 ω 9	25,91	22,69	Acide Oléique
5	397-378	179-157	18,57	C18 :2 ω 6	53,53	51,32	Acide Linoléique
6	425-400	207-179	19,47	C18 :3 ω 3	6,22	6,00	Acide Alpha-Linolénique

ACIDES GRAS DE HOP



ACIDES GRAS DE HOF



■ Palmitique ■ Stéarique ■ Oléique ■ Linoléique ■ Linolénique

■ Palmitique ■ Stéarique ■ Oléique ■ Linoléique ■ Linolénique

Figure III.3: Concentration des acides gras dans l'huile OILST neuve et usagée

Nous pouvons ainsi constater la présence de cinq acides gras avec des taux respectifs de 51,32 et 53,53 % en acide linoléique, 22,69 et 25,91 % en acide oléique, 11,29 et 12,65 % en acide palmitique et enfin les acides stéarique et alpha-linolénique pour les échantillons HOP et HOF.

Ces résultats montrent une augmentation des teneurs en acides gras saturés (acide palmitique et acide stéarique) et une diminution de celles des acides gras insaturés.

III.3.CARACTERISTIQUES DE L'HUILE

La caractérisation de l'huile a une grande importance puisqu'elle va dicter les conditions de son utilisation et permet d'apprécier ses qualités.

Les critères de caractérisation de l'huile sont nombreux. Dans cette partie nous étudions certaines caractéristiques de l'huile OILST. Celles-ci concernent notamment : la densité, l'indice de réfraction, l'indice d'acidité, les insaponifiables, l'indice d'ester, l'indice de saponification et l'indice d'iode.

III.3.1. CARACTERES PHYSICO-CHIMIQUES

❖ VISCOSITE

La viscosité a une influence sur la propriété lubrifiante de l'huile raffinée et elle contrôle aussi l'efficacité de son injection au niveau d'un moteur diesel. Le tableau III.3 et la figure III.4 donnent les variations de la viscosité des échantillons HOP et HOF en fonction de la température.

Tableau III.3: Valeurs de la viscosité en fonction de la température des échantillons HOP et HOF

Température (°C)		20	30	40	50	60	70	80
Viscosité (mm ² /s)	HOP	60,00	50,05	42,23	34,44	22,6	18,62	17,89
	HOF	62,20	48,02	34,44	28,23	21,16	18,24	16,10

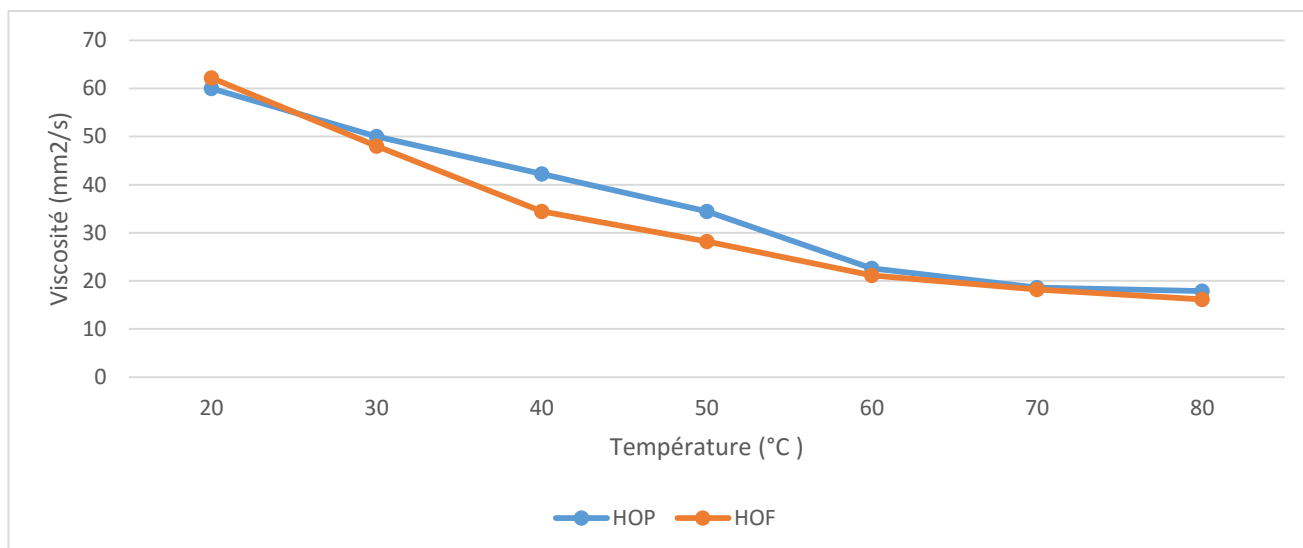


Figure III.4: Variation de la viscosité de HOP et HOF en fonction de température

○ *Discussion*

D'après ces résultats, on remarque que la viscosité des huiles diminue lorsque la température augmente. On peut avancer une explication en disant que lorsque la température augmente, les molécules glissent plus facilement les unes sur les autres et la résistance due aux forces de frottement diminue, d'où un abaissement de la viscosité. D'autre part, une variation des teneurs en acides gras saturés et en acides gras insaturés provoquent une différence plus ou moins significative entre les valeurs obtenues pour les deux types d'huiles.

Cependant, la viscosité des deux huiles est très grande, ce qui est un handicap pour leur utilisation directe comme biocarburants. En effet, la viscosité a une influence sur la régularité et la qualité de pulvérisation du combustible. Plus elle est faible, plus le produit est pulvérisé finement, ce qui optimise le mélange combustible/air à l'origine d'un meilleur fonctionnement du brûleur ou du moteur diesel.

❖ **AUTRES CARACTERISTIQUES DES HUILES HOP ET HOF**

D'autres caractéristiques physico-chimiques des échantillons HOP et HOF comme la densité, l'indice de réfraction, l'indice de saponification, le taux d'insaponifiables, l'indice d'ester et l'indice d'iode ont été aussi déterminés. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Autres caractéristiques physico-chimiques des échantillons

Caractéristiques physico-chimiques	HOP	HOF
Densité à 20°C	0,9189	0,9260
Indice de réfraction à 22°C	1,47156	1,47062
Indice d'acidité (I_A)	0,6	1,8
Indice de saponification (I_S)	74,06	252,34
Insaponifiables(%)	2,9	1,5
Indice Ester (I_E)	3,81	0,80
Indice d'Iode (I_i)	7,61	5,08

○ **Discussion**

La densité est une grandeur qui peut être obtenue par pondération des densités des constituants selon la loi:

$$d = \frac{\sum v d}{\sum v}$$

Où v représente le nombre de moles d'un constituant et d sa densité.

La différence dans la composition des échantillons HOP et HOF entraîne une variation de la densité.

La densité des huiles végétales varie de 0,915 à 0,964 et celle des corps gras d'origine animale de 0,866 à 0,983.

- ✓ Pour les huiles siccatives : $0,92 \leq d \leq 0,93$
- ✓ Pour les huiles non siccatives : $0,913 \leq d \leq 0,92$

Nous pouvons dire d'après les résultats que l'huile OILST est non siccative.

L'indice de réfraction permet d'avoir une idée sur la siccativité de l'huile. En effet

- ✓ Pour les huiles siccatives : $1,48 < n < 1,523$
- ✓ Pour les huiles semi-siccatives : $1,47 < n < 1,48$
- ✓ Pour les huiles non siccatives : $1,468 < n < 1,47$

Les résultats obtenus permettent de déduire que les huiles obtenues à partir de l'huile OILST sont non-siccatives. L'indice de réfraction permet d'avoir une idée sur les insaturations des AG de l'huile.

L'huile est bonne puisqu'elle a un taux d'acidité très faible. Comme la teneur en acides libres des corps gras augmente avec le temps, l'indice d'acidité constitue donc un outil qui permet d'apprécier l'état de détérioration de ces corps gras.

L'huile pure a un indice de saponification faible qui correspond donc à des acides gras comportant une chaîne de carbone plus longue ; ce qui n'est pas le cas sur l'huile de friture. L'indice de saponification est relié à la longueur moyenne des chaînes.

On remarque que globalement les valeurs obtenues pour les deux types d'huiles sont très éloignées, et que l'écart est aussi plus grand ; l'indice d'ester est plus faible sur les deux huiles.

La valeur de l'indice d'iode est significativement faible, c'est-à-dire que le degré d'insaturation de l'huile est assez faible. Plus l'indice d'iode est élevé, plus l'huile est insaturée.

III.4. ETUDE COMPARATIVE DE L'HUILE [4], [29]

Tableau III.5 : Etude comparative de l'huile OILST (HOP/HOF) avec d'autres huiles

Huile Végétale	Acides gras (%)									
	14 :0	16 :0	18 :0	20 :0	22 :0	24 :0	18 :1	22 :1	18 :2	18 :3
Maïs	0	12	2	Trace	0	0	25	0	6	Trace
Coton	0	28	1	0	0	0	13	0	58	0
Lin	0	5	2	0	0	0	20	0	18	55
Arachide	0	11	2	1	2	2	48	0	32	1
Cacao	-	27	34,7	0,6	-	-	34,0	-	3,2	-
Colza	0	3	1	0	0	0	64	0	22	8
Soja	0	12	3	0	0	0	23	0	55	6
Tournesol	0	6	3	0	0	0	17	0	74	0
Palm	1,1	46	5,3	0,5	-	-	36,6	-	8,6	0,4
OILST	HOP	-	11,29	3,02	-	-	25,91	-	53,54	6,22
	HOF	-	12,65	7,31	-	-	22,69	-	51,32	6,00

○ Discussion

L'huile OILST est constituée majoritairement par l'acide gras polyinsaturé (linoléique), sa teneur est voisine de celle de l'huile de soja (55%). L'acide mono-insaturé (oléique) prend ensuite le deuxième rang de prépondérance, de l'ordre de 23-25% cette teneur est proche de celle des huiles de soja et de maïs. D'après ce tableau nous pouvons voir que l'huile OIST est essentiellement à base de soja.

CHAPITRE IV : PREPARATION ET CARACTERISATION

DU BIODIESEL

IV.1. SYNTHÈSE DU BIODIESEL

IV.1.1. PRÉPARATION D'ALCOOL

Lors des réactions de transestérification deux types d'alcools ont été utilisés : le méthanol et l'éthanol. Comme le méthanol a déjà un degré très élevé : 99 °GL donc un alcool presque anhydre, il n'est plus nécessaire de modifier son degré alcoolique. Seul l'éthanol ayant un faible degré 90 °GL a besoin de purification en procédant à l'opération de distillation.

Une distillation sur colonne de Vigreux de l'éthanol commercial 90° avec l'action d'agent chimique déshydratant suivie d'une rectification de cet alcool, permet d'obtenir les différents types d'éthanol utilisé :

- Éthanol 94°
- Éthanol 96°

IV.1.1.1. MISE EN CONTACT DE LA CHAUX AVEC L'ETHANOL

La chaux éteinte $\text{Ca(OH)}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ contenant deux moles d'eau d'hydratation, préparée à partir du carbure de calcium, est d'abord séchée au soleil puis subit une cuisson de 2 heures dans un four électrique porté à 950 °C afin de la déshydrater et obtenir la chaux vive CaO . Après l'abaissement de la température à 250 °C, la chaux vive produite est extraite du four puis enfermée hermétiquement dans une fiole conique afin de l'isoler de toute humidité atmosphérique.

En admettant que la pureté de notre chaux est de 95 % (degré de pureté des calcaires utilisés pour fabriquer le carbure de calcium). Pour 500 mL d'éthanol à 90°, le volume d'eau à éliminer est 65 mL ou 65 g ce qui correspond à 3,6 moles d'eau. Comme une mole de CaO absorbe 3 mol d'eau dans la réaction stœchiométrique, alors on a besoin de 1,2 mol de CaO ou une masse $m=70,84$ g de chaux vive.

Cette masse de chaux vive est ensuite versée dans l'éthanol 90°. Le mélange hétérogène subit ensuite une forte agitation sous reflux pendant au moins 6 heures puisque la réaction est particulièrement exothermique.

IV.1.1.2. DISTILLATION DE L'ETHANOL

On procède ensuite à la distillation fractionnée du mélange sur une colonne Vigreux. Avec cette méthode on a pu recueillir les fractions successives :

- ✚ La première fraction est la tête : volume 85 mL d'éthanol 94 °GL, température de passage : 68 – 73 °C ; elle correspond à l'azéotrope de l'éthanol avec l'eau ;
- ✚ la seconde : le cœur de distillation qui est de l'éthanol à 96 °GL ayant un volume de 200 mL, passant à 76 °C ;
- ✚ la queue de distillation correspond à un volume de 150mL.

Le degré d'alcool obtenu est d'autant plus élevé que le temps de distillation est long. Il est donc nécessaire de faire la distillation à la température modérée. Les matériels employés jouent aussi un grand rôle sur la durée de distillation (tailles du ballon et du chauffe-ballon, longueur de la colonne et type de réfrigérant utilisé).

IV.1.2. MISE EN ŒUVRE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION

Les alcools utilisés le plus fréquemment à la mise en œuvre de la réaction de transestérification sont le méthanol et l'éthanol et particulièrement le méthanol à cause de son coût bas et ses avantages physiques et chimiques (chaîne d'alcool plus courte et plus polaire)

IV.1.2.1. ESSAIS AVEC LE METHANOL 99 °

Pour la transestérification méthanolique des échantillons HOP et HOF que nous allons réaliser, nous adoptons la méthode standard décrite pour l'huile de soja qui demande l'utilisation d'un excès d'alcool et de la potasse caustique KOH comme catalyseur basique. Le méthanol employé est le méthanol commercial pratiquement anhydre de pureté supérieure à 99 %. Notre essai a été réalisé avec les quantités de produits suivantes :

Méthode Standard

- 250 g de TG (250 g de HOP ou 250 g de HOF),
- 20 % (en masse d'huile) de méthanol soit 50 g,
- 1 % (en masse d'huile) de catalyseur KOH soit 2,5 g.

Une quantité précise de KOH (1 % de la masse de l'huile à transestérifier) est introduite dans le méthanol absolu et donne une solution de méthoxyde de potassium (base extrêmement forte). L'échantillon (HOP ou HOF) est alors introduit dans la solution précédente sous agitation.

Après 24 h d'agitation, l'ester méthylique et le glycérol formés sont ensuite séparés à l'aide d'une ampoule à décanter.

Après 48 h de décantation, on observe la présence de deux phases distinctes où la phase supérieure correspond à l'ester méthylique et la phase inférieure à celle du glycérol.

❖ SEPARATION DES PHASES

La réussite de la réaction de transestérification est matérialisée par la présence de deux phases. Le glycérol qui a une densité supérieure à celle de l'ester est la phase inférieure du mélange hétérogène comme le montre la photo IV.1 suivante.

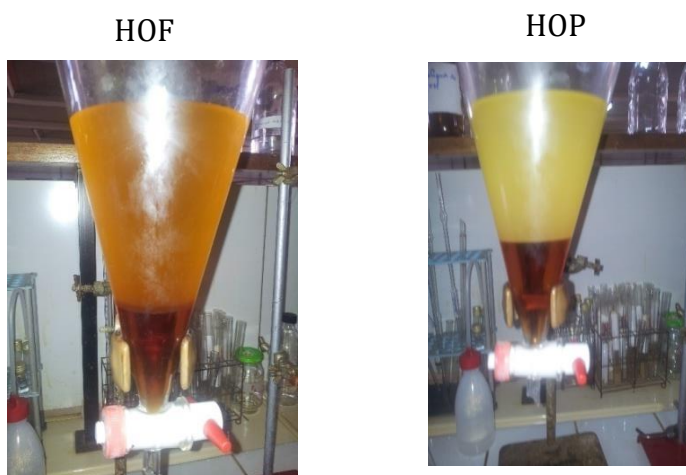


Photo IV.1 : Décantation des esters méthyliques

❖ LAVAGE DU BIODIESEL

Le biodiesel obtenu doit être lavé pour éliminer l'excès d'alcool et de catalyseur. Placer le biodiesel dans une ampoule à décanter et verser lentement l'eau pour le rinçage (environ 100mL).

Cette opération est délicate et doit être réalisée très doucement avec le moins d'agitation possible car l'agitation provoque la formation d'une émulsion qui diminue le rendement de la synthèse.

Le mélange est décanté de nouveau, opération au cours de laquelle la phase inférieure est formée par l'eau contenant les impuretés.

❖ DISTILLATION

Une distillation est ensuite effectuée afin d'éliminer l'excès d'eau et aussi le méthanol du biodiesel.

Le tableau IV.1 suivant récapitule les résultats de la préparation du biodiesel.

Tableau IV.1: Quantité des réactifs et produit lors de la synthèse de l'ester méthylique

Réactif et produit	Quantité (g)
HOP	250
HOF	250
Méthanol	HOP : 50
	HOF : 50
KOH	HOP : 2,5
	HOF : 2,5
Biodiesel brut	BBHP : 221,80
	BBHF : 221,78
Biodiesel obtenu après distillation avec une température de 70°C	HOP : 208,05
	HOF : 208

Diagramme du rendement massique

Le rendement massique est obtenu à partir de la relation :

$$r = \frac{M_{H\text{Obtenue}}}{M_{H\text{Initiale}}} \times 100$$

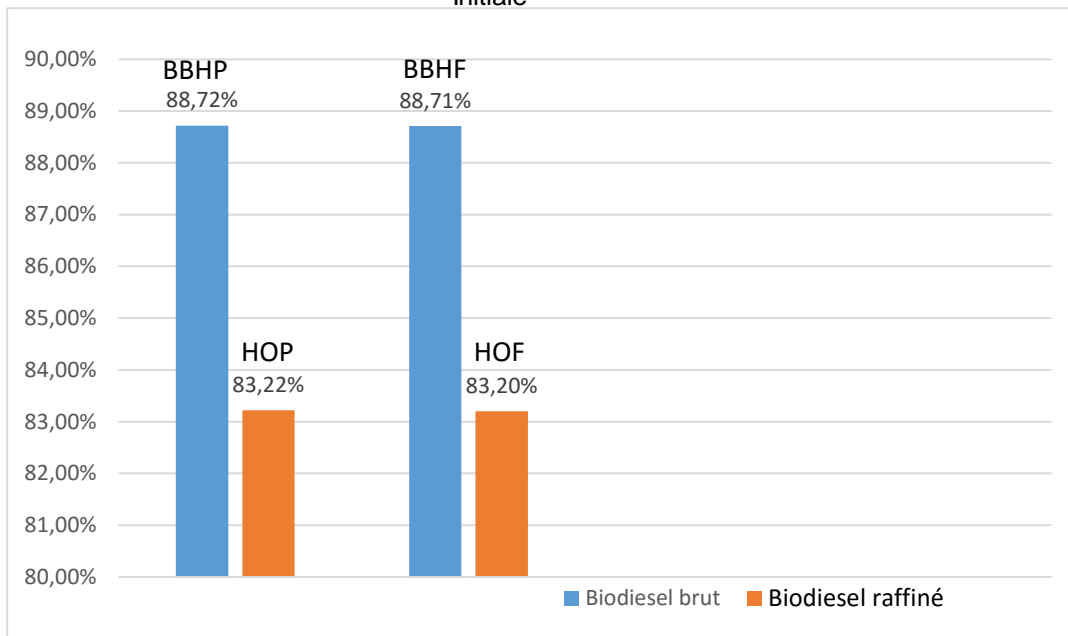


Figure IV.1: Rendement en ester méthylique de l'huile OILST pure et usagée

○ Discussion

Le rendement massique en esters méthyliques par rapport à l'huile OILST en moyenne est de 88,72 % pour le biodiesel brut (figure IV.1).

Pour le biodiesel obtenu après distillation, le rendement en moyenne est de 84,11 % par rapport à la masse d'huile initiale. Cette diminution de rendement signifie que le biodiesel brut contient encore des composés autres que les esters d'acide gras comme l'excès d'alcool ou de catalyseur ou le glycérol qui ne sont pas séparés.

IV.1.2.2. ESSAIS AVEC L'ETHANOL 96°

Les quantités de réactifs adoptées dans la transesterification à l'éthanol ont été maintenues équivalentes à celles de la transesterification par le méthanol sauf que l'alcool a été réduit.

La méthode de MITTELBACH :

La recette proposée par MITTELBACH est la suivante :

- ❖ 250 g d'huile ou de TG ;
- ❖ 1,5 % en masse de potasse soit 3,75 g,
- ❖ 10 % en masse de méthanol équivalent à $m_{C_2H_5OH} = 36g$ d'éthanol

Lors de nos essais, nous avons utilisé une quantité réduite en alcool alors que la méthode standard indique un léger excès en éthanol.

▪ **Synthèse à partir de l'éthanol anhydre**

On pèse 250 g d'huile que l'on fait fondre au bain-marie. On dissout ensuite 3,7 g de potasse dans l'éthanol afin d'obtenir l'éthanolate de potassium. On ajoute ensuite ce dernier dans l'huile et on chauffe à reflux à 50 °C.

Après 120 mn d'agitation, on laisse reposer le mélange pour que la séparation s'effectue (la décantation est très longue, une journée).

On suit les mêmes étapes que celles effectuées avec le méthanol.

❖ **SEPARATION DES PHASES**

Le glycérol qui a une densité inférieure à celle de l'ester forme la phase supérieure dans l'ampoule à décanter après plusieurs heures de décantation (photo IV.2).



Photo IV.2 : Décantation des esters éthyliques

❖ **LAVAGE DU BIODIESEL**

Nous avons procédé à un lavage rapide avec de l'eau distillée qui a entraîné en grande partie le glycérol, l'éthanol, les savons et les monoglycérides dans la phase aqueuse. Ce lavage nous a permis de séparer la phase organique de la phase aqueuse de plus grande densité.

❖ **ACTION DE LA CHALEUR APRES LE LAVAGE A L'EAU**

Le second problème à résoudre à la suite est maintenant la clarification de la phase organique constituée principalement de biodiesel. Cette phase solubilise encore

partiellement des molécules comme le savon et l'éthanol créant des énergies superficielles élevées. En procédant une nouvelle fois au chauffage du mélange dans un bain marie maintenu à 100 °C, nous avons pu constater la rupture de l'émulsion et la clarification de la phase organique (photo IV.3).

**Biodiesel purifié :
HOF**



**Biodiesel purifié :
HOP**



Photo IV.3 : Ester éthylique de l'huile OILST (EEHO)

Le tableau IV.2 montre les quantités des réactifs utilisés et des produits obtenus lors de la préparation des esters éthyliques.

Tableau IV.2: Quantité des réactifs et des produits lors de la synthèse des esters éthyliques

Réactif et produit	Quantité (g)
HOP	250
HOF	250
Ethanol	HOP : 36
	HOF : 36
KOH	HOP : 3,75
	HOF : 3,75
Biodiesel brut	BBHP : 224,16
	BBHF : 228,20
Biodiesel obtenu après le bain marie avec une température de 100 °C	HOP : 212,04
	HOF : 202,40

Diagramme du rendement massique

Le rendement massique (figure IV.2) est calculé suivant la relation :

$$r = \frac{M_{H_{Obtenue}}}{M_{H_{Initiale}}} \times 100$$

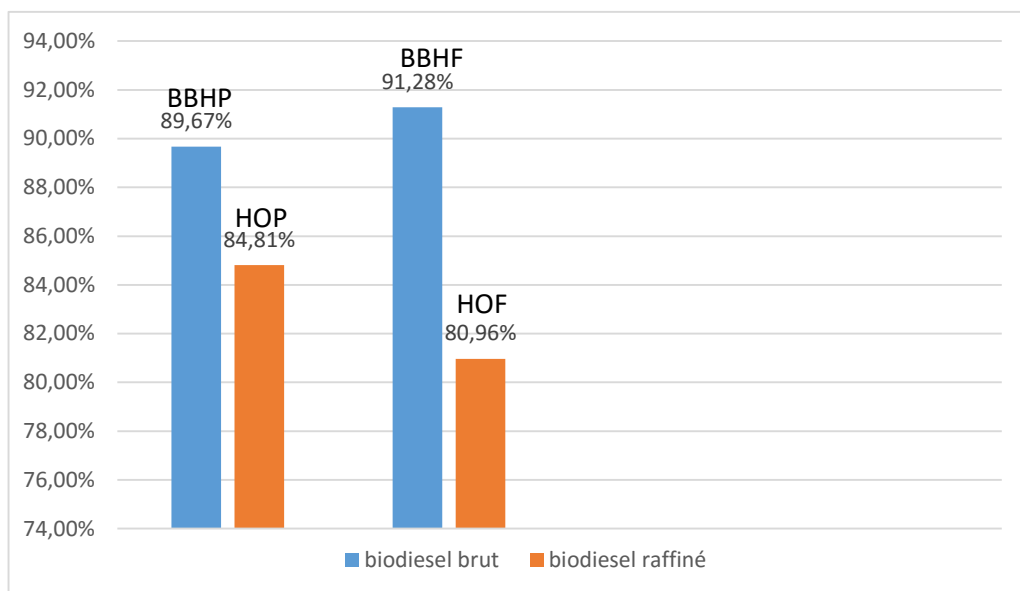


Figure IV.2 : Rendement en esters éthyliques de l'huile OILST neuve et usagée

○ *Discussion*

Dans le graphe de la Figure IV.2, on remarque que le rendement de réaction en biodiesel brut avec l'huile de friture, est supérieur à celui de l'huile neuve. Par contre, lors du raffinage, le rendement en biodiesel de HOF est inférieur à celui de HOP. Le raffinage élimine donc les impuretés contenues dans HOF.

IV.2. CARACTERISTIQUES DES ESTERS METHYLIQUES ET DES ESTERS ETHYLIQUES

L'identification des caractéristiques physico-chimiques de l'ester obtenu est très importante car elle permet d'avoir une idée sur le mélange qu'on peut réaliser avec le gazole, ou l'adaptation du moteur à utiliser. Dans notre travail nous avons déterminé les caractéristiques suivantes des esters méthyliques et des esters éthyliques obtenus à partir de HOP et de HOF.

IV.2.1. MASSES MOLECULAIRES MOYENNES

IV.2.1.1. MASSE MOLECULAIRE MOYENNE DE L'ESTER METHYLIQUE DE L'HUILE OILST : HUILE NEUVE

En exploitant les résultats de la CPG du tableau III.2, peut calculer la composition de l'ester méthylique de l'huile OILST HOP :

11,29 % d'ester formé à partir de l'acide palmitique ($C_{18}H_{32}O_2$)

3,01 % d'ester formé à partir de l'acide Stéarique ($C_{18}H_{36}O_2$)

25,91 % d'ester formé à partir de l'acide Oléique ($C_{18}H_{34}O_2$)

53,53 % d'ester formé à partir de l'acide Linoléique ($C_{18}H_{32}O_2$)

6,22% d'ester formé à partir de l'acide α -linolénique ($C_{18}H_{30}O_2$)

Les masses moléculaires de ces esters sont successivement les suivantes: 256 ; 284 ; 282 ; 280 ; 278 g.mol⁻¹.

Si on prend une masse m_E de l'ester : n_1, n_2, n_3, n_4 et n_5 le nombre de moles correspond à chaque ester, tel que :

$$n_1 = \frac{0,1129}{256} m_E ; n_2 = \frac{0,0302}{284} m_E ; n_3 = \frac{0,2591}{282} m_E ; n_4 = \frac{0,5353}{280} m_E ; n_5 = \frac{0,0622}{278} m_E$$

Le nombre total de moles de l'ester sera $n_1 = 3,60167.10^{-3} m_E \text{ mol}$

En utilisant la formule de la fraction molaire $X_i = \frac{n_i}{n_t}$ nous avons obtenu les résultats suivants :

$$X_1 = 0,122 ; X_2 = 0,030 ; X_3 = 0,265 ; X_4 = 0,541 ; X_5 = 0,063$$

En appliquant la formule : $M = \sum X_i M_i$, la masse moléculaire moyenne de l'ester méthylique de l'huile neuve est :

$$M_E = 283 \text{ g.mol}^{-1}$$

IV.2.1.2. MASSE MOLECULAIRE MOYENNE DE L'ESTER METHYLIQUE DE L'HUILE OILST : HUILE USAGEE

En exploitant les résultats de la CPG du tableau III.2 et en procédant de la même façon que précédemment, on peut aussi calculer la composition de l'ester méthylique de l'huile OILST usagée :

$$X_1 = 0,1366 ; X_2 = 0,0714 ; X_3 = 0,2233 ; X_4 = 0,5087 ; X_5 = 0,0599$$

En appliquant la formule : $M = \sum X_i M_i$, la masse moléculaire moyenne de l'ester méthylique de l'huile de friture est :

$$M_E = 278 \text{ g.mol}^{-1}$$

IV.2.1.3. MASSE MOLAIRE DU TRIGLYCERIDE DE L'HUILE OILST NEUVE ET USAGEE

En utilisant les résultats de la CPG du tableau III.2, la masse molaire peut être calculée comme suit :

$$M_{TG} = \sum_i x(i)\% \times M_{TG}(i)$$

$x(i)$: Désigne le pourcentage de l'acide gras

$M_{TG}(i)$: Masse molaire du triglycéride

$$M_{TGP} = 0,1129 \times 806 + 0,0302 \times 890 + 0,2591 \times 884 + 0,5353 \times 878 + 0,0622 \times 881 = 871,72 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M_{TGF} = 0,126 \times 806 + 0,0731 \times 890 + 0,2269 \times 884 + 0,5132 \times 878 + 0,06 \times 881 = 870,64 \text{ g.mol}^{-1}$$

Les esters méthyliques et éthyliques obtenus à partir de HOP et HOF ainsi que les triglycérides ont des masses moléculaires similaires. Les légères différences constatées proviennent de la variation de composition des huiles HOP et HOF après utilisation de cette dernière lors de la friture.

IV.2.2. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES D'EMHO ET EMHF

IV.2.2.1. VISCOSITE

La viscosité est une autre propriété importante du biodiesel puisqu'elle influe sur le fonctionnement du système d'injection.

Le tableau IV.3 suivant résume les résultats des mesures de la viscosité en fonction de la température des biodiesels EMHO et EMHF.

Tableau IV.3 : Variations de la viscosité en fonction de la température

Température (°C)		20	30	40	50	60	70	80
Viscosité (mm ² /s)	Gazole	4,5	3,8	3,3	2,7	2,2	1,8	1,4
	EMHO	5,81	4,52	4,10	3,22	2,79	2,33	2,20
	EMHF	6,68	4,95	4,54	3,67	3,24	2,80	2,30

La figure IV.3 représente les variations de la viscosité des échantillons avec la température.

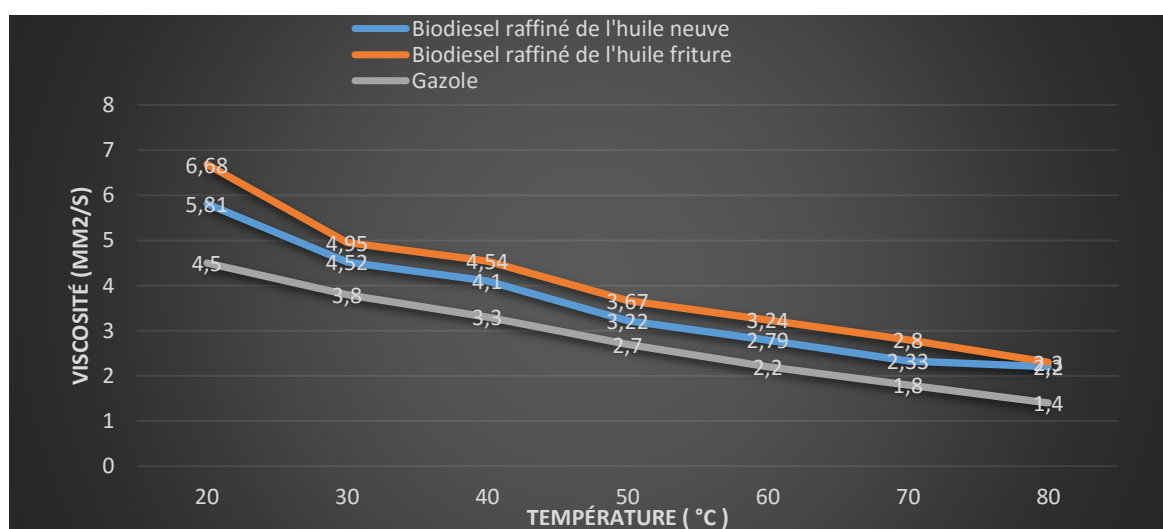


Figure IV.3 : Variation de la viscosité des esters méthyliques en fonction la température

○ Discussion

Les biodiesels obtenus après purification ont des viscosités supérieures à celle du gazole classique. Lorsque la température augmente, ces viscosités varient plus

rapidement et se rapprochent de celle du gazole. Ce fait est très bénéfique pour la qualité de la pulvérisation de ces biodiésels dans les chambres de combustion du moteur.

IV.2.2.2. AUTRES CARACTERISTIQUES DES ESTERS METHYLIQUES

Le tableau IV.4 montre les résultats des autres caractéristiques obtenues pour les esters méthyliques de l'huile OILST.

Tableau IV.4: Résultats de l'ester méthylique de l'huile OILST

Caractéristiques	EMHO	
	HOP	HOF
Densité à 23°C	0,8298	0,8086
Indice de réfraction à 25°C	1,453	1,466
Indice d'acide	0,22	0,28
Indice de Saponification	240,78	242,05
Indice d'Iode	3,29	3,28
Point de Fusion (°C)	-20	-20
Point de trouble (°C)	+12	+12
Point éclair (°C)	96	88

IV.2.2.3. INDICE DE CETANE

D'après la formule empirique de KLOPFENSTEIN, le calcul est:

$$I_{\text{Cétane(EMHO)}} = I_{\text{Cétane(EMHF)}} = 68$$

IV.2.2.4. POUVOIR CALORIFIQUE

Sa valeur est aussi calculée à partir de la formule empirique proposée au chapitre concernant les matériels et méthodes.

$$\text{On en déduit : } PC_{(\text{EMHO})} = 9176 \text{ kcal.kg}^{-1} \quad \text{et} \quad PC_{(\text{EMHF})} = 9162 \text{ kcal.kg}^{-1}$$

Le pouvoir calorifique des esters méthyliques est légèrement inférieur à celui du gazole($PCI=10742 \text{ kcal/kg}$)

IV.2.3. CARACTERES PHYSICO-CHIMIQUES DE EEHO ET DE EEHF

IV.2.3.1. VISCOSITE

Le tableau IV.5 suivant montre les résultats obtenus concernant les variations de la viscosité des esters éthyliques provenant de la transestérification des huiles HOP et HOF.

Tableau IV.5: Variations de la Viscosité en fonction de la température d'EEHO et d'EEHF

Température (°C)		20	30	40	50	60	70	80
Viscosité (mm ² /s)	Gazole	4,5	3,8	3,3	2,7	2,2	1,8	1,4
	EEHO	5,91	4,82	4,20	3,62	2,89	2,73	1,80
	EEHF	7,68	6,45	5,67	4,44	3,84	2,80	1,30

Le diagramme suivant (figure IV.4) montre ces variations de la viscosité des esters éthyliques en fonction de la température.

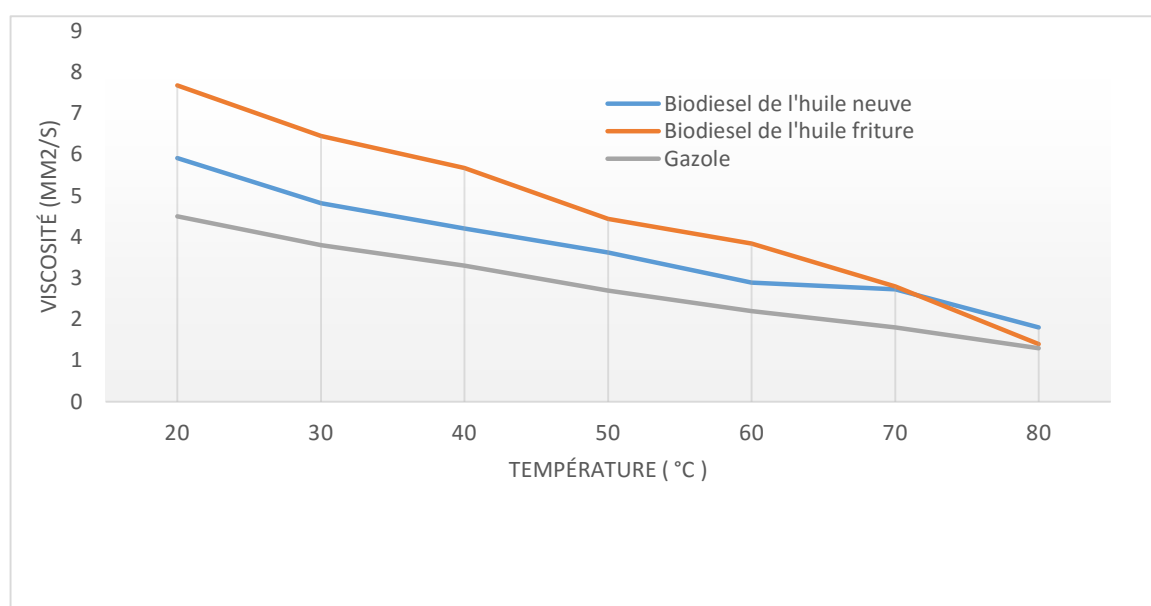


Figure IV.4 : Variation de la viscosité des esters éthyliques en fonction de la température

○ Discussion

Les viscosités des biocarburants décroissent plus rapidement avec l'augmentation de la température surtout pour celle d'EEHF qui atteint la même valeur que pour le gazole. A haute température les biodiesels ont donc un comportement identique, du point de vue viscosité, à celui du gazole.

IV.2.3.2. INDICE DE CETANE

L'indice de cétane déterminé à partir de la formule de KLOPFENSTEIN conduit aux valeurs suivantes:

$$I_{\text{Cétane}}(\text{EEHO})=70 \quad \text{et} \quad I_{\text{Cétane}}(\text{EEHF})=69$$

IV.2.3.3. POUVOIR CALORIFIQUE

Le calcul empirique du pouvoir calorifique donne les valeurs suivantes :

$$\text{D'où : } PC_{(\text{EEHO})} = 9361 \text{ kcal.kg}^{-1} \quad \text{et} \quad PC_{(\text{EEHF})} = 9343 \text{ kcal.kg}^{-1}$$

Le tableau ci- après montre les résultats des caractéristiques analysées pour l'ester éthyliques de l'huile OILST

Tableau IV.5 : Caractéristiques physico-chimiques des esters éthyliques de l'huile OILST

Caractéristiques	EEHO	
	HOP	HOF
Densité à 22 °C	0,840	0,832
Indice de réfraction 25 °C	1,419	1,423
Indice d'acide	0,27	0,20
Indice de Saponification	220,2	222,1
Indice d'Iode	3,9	4,5
Point de Fusion (°C)	-20	-20
Point de trouble (°C)	+11	+13
Point d'éclair (°C)	48	62

○ Discussion

Les caractéristiques de l'ester éthylique obtenu après utilisation de l'huile OILST comme huile de friture ne sont pas trop modifiées.

IV.2.4. ETUDE COMPARATIVE DES ESTERS METHYLIQUES ET DES ESTERS ETHYLIQUES

IV.2.4.1. ETUDE COMPARATIVE DE L'EMHO AVEC D'AUTRES ESTERS

Le tableau IV.6 suivant montre la comparaison de quelques caractéristiques des esters EMHO et EMHF à celles d'autres esters données dans la littérature [19]

Tableau IV.6 : Etude comparative de l'EMHO avec d'autres esters [19]

Esters		Densité (g/mL)	Viscosité à 40°C (mm ² /s)	Indice de cétane	Point trouble (°C)	Point éclair (°C)
Ester méthylique d'arachide		0,883	4,9	54,0	+ 5	176
Ester méthylique de soja		0,885	4,5	45,0	+ 1	178
Huile de Palme		0,918	39,6	42,0	+ 31	267
Ester méthylique de palme		0,880	5,7	62,0	+ 13	164
Ester méthylique de tournesol		0,880	4,6	49,0	+ 1	183
Ester méthylique de colza		0,88- 0,885	4,5 à 40°C	51		170 - 180
Esters	HOP	0,8298	4,52	68	+ 10	96
	HOF	0,8086	4,95	68	+ 12	88

○ Discussion

On remarque que les propriétés de l'ester issu de l'huile varient en fonction de la nature de l'huile utilisée, surtout l'indice de cétane, le point trouble et le point éclair.

Le principal intérêt de l'utilisation des esters par rapport à leurs huiles est l'abaissement de la viscosité et de la température qui limite la possibilité de filtration. En effet, la viscosité diminue de l'ordre d'un facteur de 7 à 10. Cette baisse est un atout primordial puisqu'elle permet une bien meilleure atomisation par les injecteurs et donc une bien meilleure combustion. L'indice de cétane sert à apprécier l'aptitude à l'auto-inflammation d'un gazole sur une échelle de 0 à 100. Par rapport à l'huile, on voit que la transestérification améliore nettement l'indice de cétane. Il apparaît que cet indice augmente avec le poids moléculaire de l'acide gras ainsi qu'avec le poids moléculaire de l'alcool pour un même acide gras, tandis qu'il diminue avec le nombre d'insaturations. Le

point éclair des esters est plus élevé. Cela en fait des carburants moins dangereux à manipuler que le gazole.

Il est clair que les propriétés physiques changent énormément quand on passe de l'huile à son ester correspondant.

Les densités et les points d'éclairs plus faibles pour les esters issus de HOF et HOP incitent à penser à la présence d'un peu de solvants dans ces échantillons.

De plus le point de trouble un peu élevé empêcherait l'utilisation de ces biodiesels dans des régions froides.

IV.2.4.2. POUVOIRS CALORIFIQUES DE EMHO ET DE EMHF COMPARES AVEC CEUX D'AUTRES ESTERS METHYLIQUES

Le tableau IV.8 résume les PCI de quelques esters méthyliques obtenus à partir de différents types d'huile et du gazole.

Tableau IV.6 : Pouvoirs calorifiques d'esters méthyliques et du gazole

Ester	PCI (MJ/kg)
Gazole de référence	35,3
Ester méthylique d'Arachide	33,6
Ester méthylique de Soja	33,5
Ester méthylique de Palme	33,3
Ester méthylique de Tournesol	33,5
Ester méthylique de Colza	39,96
Ester méthylique D'OILST	38,35
	38,29

○ Discussion

Le pouvoir calorifique est l'un des caractéristiques qui différencient les EMHV d'un carburant fossile ; il en sort que les EMHO ont un PCI plus élevé que le gazole de référence. La différence vient du fait que dans le calcul du PCI, l'eau reste à l'état vapeur et comme la structure chimique du gazole (essentiellement constitué d'hydrocarbures saturés) diffère de celle des esters qui contient des insaturations et d'hétéroatomes, on constate une variation des valeurs obtenues.

IV.2.4.3. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'EEHO COMPARES AVEC CELLES D'AUTRES ESTERS ETHYLIQUES

Le tableau IV.9 résume quelques caractéristiques des esters éthyliques de HOP et HOF comparées à celles données par la littérature. [20]

Tableau IV.7 : Quelques caractéristiques d'EEHC, de l'oléate d'éthyle et de l'EEHO

	Ester Ethylique de l'huile de coton	Oléate d'éthyle	EEHO	
			EEHOP	EEHOF
Densité	0,857	0,868	0,840	0,832
Viscosité à 40°C (mm²/s)	4	4,11	4,20	5,67
Tension de surface (mN/m⁻¹)	-	27,7	-	-
Point d'ébullition (°C)	-	360	-	-
Point de fusion (°C)	-	-23,1	-20	-20
Indice d'acide	-	0,19	0,27	0,20
Indice d'Iode	-	79	3,9	4,5
Peroxydes (mg.kg⁻¹)	-	185	-	-
Indice de cétane	52	-	70	69
Point d'éclair (°C)	110	-	48	62
Point de trouble (°C)	1	-	+11	+13

○ *Discussion*

Ce tableau permet de faire les constatations suivantes :

- La densité de l'EEHO est inférieure à celles des autres esters.
- La viscosité, le point de fusion et l'indice d'acide sont assez similaires.
- L'indice de cétane et le point de trouble d'EEHO sont plus élevés.

Nous avons déjà signalé que le point de trouble assez élevé empêche l'utilisation des biodiesels issus d'EEHO dans les régions froides surtout pendant l'hiver.

IV.2.4.4. ETUDE COMPARATIVE D'EMHO, D'EEHO ET DU GAZOLE

Les valeurs données au tableau IV.10 permettent de faire une étude comparative des caractéristiques des esters méthyliques et éthyliques issus de l'huile OILST pure ou usagée avec un échantillon de gazole commercial.

Tableau IV.8: Etude comparative d'EMHO, d'EEHO et du Gazole

	EMHO		EEHO		Gazole
	HOP	HOF	HOP	HOF	
Densité	0,8298	0,8086	0,840	0,832	0,832
Viscosité à 37,8°C (mm ² /s)	4,52	4,45	4,82	6,45	1,6 – 6,0
Point de fusion (°C)	-12	-12	- 20	-20	
Indice d'acide	0,22	0,28	0,27	0,20	0,8 max
Indice d'Iode	3,29	2,28	3,9	4,5	
Indice de cétane	68	68	70	69	45,0
Point d'éclair (°C)	96	88	48	62	46
Point de trouble (°C)	+10	+12	+11	+13	-17,8
Indice de réfraction	1,453	1,466	1,419	1,423	
Indice de saponification	240,78	242,05	220,2	222,1	
PC (kcal/kg)	9176	9162	9361	9343	10742

○ **Discussion**

On peut citer les faits suivants :

- Les densités des esters méthyliques sont plus faibles que celles des esters éthyliques et du gazole classique.
- Les viscosités sont par contre plus élevées.
- Les points de troubles des esters sont nettement supérieurs à celui du gazole

En observant l'indice d'acide on constate que, la réaction de transestérification permet aussi de neutraliser l'huile par le biais des catalyseurs basiques utilisés.

Les résultats obtenus montrent que l'indice de cétane des esters est supérieur à celui du gazole et indique leur bonne qualité en tant que biocarburants.

Le point éclair des esters est plus élevé que celui du gazole, cela en fait des carburants moins dangereux à manipuler que le gazole. Cette valeur permet d'évaluer la sécurité de manutention de l'huile végétale.

CONCLUSION GENERALE

Au terme de ce travail nous pouvons apporter plusieurs constatations.

- ❖ Concernant la caractérisation de l'huile OILST nous remarquons les faits suivants :
 - L'étude de la composition chimique de l'huile OILST permet de dire qu'elle est constituée majoritairement d'acide linoléique, oléique et palmitique. Si l'on compare la composition en acides gras de l'huile OILST à celle des autres huiles végétales, nous pouvons constater qu'elle est constituée majoritairement d'huile de soja.
 - Les diverses caractéristiques physico-chimiques de l'huile comme la densité, la viscosité, les indices de réfraction, de saponification, et d'iode, indiquent qu'elle est non siccative et son degré d'insaturation est assez faible.
 - Les viscosités des huiles HOP et HOF sont assez élevées, ce qui est un handicap pour les utiliser directement comme biocarburants.
 -
- ❖ La préparation et la caractérisation de biodiesel à partir de l'huile OILST nous amènent aux faits suivants :
 - Les rendements massiques en esters méthyliques de l'huile OILST (83,22 %, 83,2%) et en esters éthyliques (84,81 %, 80,96 %) sont suffisamment élevés.
 - Les masses molaires des esters ($M_{HOP}=283\text{g/mol}$ et $M_{HOF}=278\text{g/mol}$) sont supérieures à celle du gazole commercial ($M_{\text{gazole}}=200\text{g/mol}$).
 - L'étude de différentes caractéristiques des biodiesels issus de l'huile OILST nous renseigne qu'elles sont proches de celles des biodiesels obtenus à partir d'autres huiles et aussi il se rapproche du gazole. En particulier les esters méthyliques et éthyliques ont des viscosités voisines de celle du gazole commercial surtout à température plus élevée (80 °C).
 - Un indice de cétane plus élevé de ces biodiesels permet d'assurer une meilleure efficacité de combustion.

Notre prochaine étude portera sur :

- L'étude approfondie de la transestérification de l'huile par catalyse hétérogène.
- Les essais de la combustion du biodiesel obtenu sur un moteur

TROISIEME PARTIE : PARTIE EXPERIMENTALE

1.- DISTILLATION DE L'ALCOOL

➤ Matériels :

Thermomètre
Ballon de 1 L
Réfrigérant à boules
Colonne de Vigreux
Chauffe ballon
Pierre ponce

➤ Réactifs :

Chaux vive
Ethanol 90 °

➤ Mode opératoire :

Introduire dans un ballon de 1000 mL surmonté d'une colonne, un mélange hétérogène de chaux vive et d'éthanol à 90° GL avec quelques grains de pierre ponce, Mette en marche le réfrigérant.

La chauffe ballon est chauffé assez rapidement jusqu'au voisinage de température d'ébullition d'éthanol, 76 °C, puis la vitesse de chauffe est réglée de manière à recueillir à peu près une goutte de distillat par seconde avec un débit régulier Photos 1a et 1b).



Photo 1.a: Distillation fractionnée



Photo 1.b: Mesure du degré de l'alcool avec un alcoomètre

• Utilisation d'un alcoomètre :

Le titre alcoométrique de l'éthanol obtenu est mesuré à l'aide d'un alcoomètre à une température de référence de 20 °C. L'alcoomètre est plongé dans une éprouvette de 100 mL contenant 80mL d'éthanol à mesurer. Après immobilisation de l'alcoomètre, le titre alcoométrique est lu directement sur les graduations.

2.- MISE EN ŒUVRE DE LA REACTION DE TRANSESTERIFICATION

2.1. TRANSESTERIFICATION DE L'HUILE OILST :

➤ Matériels :

Balance de précision

Erlenmeyer de 500 mL
 Agitateur magnétique chauffant
 Ampoule à décanter
 Réfrigérants à reflux

➤ **Réactifs :**

Huile OILST
 Potasse caustique
 Ethanol 96 °GL
 Méthanol absolu 99 °GL

➤ **Mode opératoire :**

• **Première étape : Pesée des réactifs**

A l'aide d'une balance de précision, peser successivement :

Réactif et produit		Quantité (g)	
HOP		250	
HOF		250	
Méthanol 99 °GL- Ethanol 96 °GL		Méthode standard	Méthode MITTELBACH
	HOP	50	36
	HOF	50	36
KOH	HOP	2,5	3,75
	HOF	2,5	3,75

• **Deuxième étape : Préparation de la solution de catalyseur**

Dissoudre la potasse caustique dans le méthanol pour préparer la solution de méthoxyde de potassium. Pour cela, verser le méthanol dans un erlenmeyer puis y mettre la soude caustique. Agiter ensuite l'ensemble à vitesse réduite jusqu'à dissolution complète de la potasse caustique.

• **Troisième étape : Réaction de transestérification**

Verser avec soin l'huile OILST dans la solution déjà préparée. Placer l'erlenmeyer surmonté d'un réfrigérant à reflux sur l'agitateur chauffant. Chauffer à 40 °C et agiter à grande vitesse pendant 24h.

2.2. SEPARATION DES PRODUITS :

Verser la solution obtenue dans une ampoule à décanter, puis laisser reposer pendant 24h. La phase supérieure est le biodiesel et la partie inférieure est constituée par du glycérol. Récupérer le biodiesel.

La photo 2 résume les différentes opérations effectuées

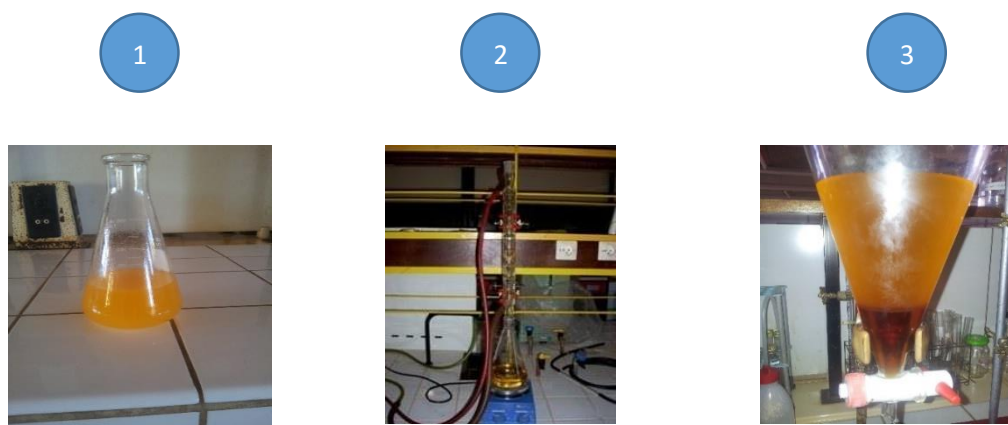


Photo 2: Différentes étapes effectuées lors de la transformation de l'huile OILST

- ① : Dissolution de la potasse caustique dans le méthanol
- ② : Agitation du mélange (alcool + KOH+ huile) avec un agitateur magnétique et chauffage à reflux
- ③ : Décantation du mélange

3.- DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES

3.1. DETERMINATION DE LA DENSITE RELATIVE : Norme ISO 279 : 1998 (F)

➤ **Matériels :**

Pycnomètre en verre
Balance analytique
Papier Joseph

➤ **Réactifs :**

Ethanol
Eau distillée

➤ **Mode opératoire :**

Le pycnomètre est soigneusement nettoyé puis rincé avec de l'alcool et séché avec du papier Joseph.

Peser le pycnomètre vide sur la balance de précision. Soit M_0 cette valeur.

Le pycnomètre est rempli d'eau distillée à la température choisie pour l'échantillon, puis pesé. Soit M_1 cette valeur.

Le pycnomètre est ensuite rempli avec la solution dont la densité est à déterminer, puis pesé. Soit M_2 cette valeur.

La densité de l'huile, notée $d_{23^{\circ}\text{C}}$ où la température du milieu au moment de la mesure est 23 °C.

3.2. DETERMINATION DE L'INDICE DE REFRACTION : Norme NF ISO 6320: 2000

➤ **Réactifs :**

Produits étalons, de qualité pour réfractométrie, servant à ajuster le réfractomètre:

p- Cymène
Benzoate de benzyle
Bromo - 1 naphtalène
Eau distillée
Ethanol

➤ **Appareillage :**

Réfractomètre (photo 3)



Photo 3: Réfractomètre

➤ **Mode opératoire :**

Relever le prisme d'éclairage et nettoyer la plaque de verre avec un coton imbibé d'acétone.

Placer quelques gouttes d'échantillon sur la face de mesure puis rabattre le prisme d'éclairage.

Orienter le réfractomètre vers la fenêtre et amener la zone sombre inférieure vers le milieu du champ en tournant le grand bouton.

Faire disparaître la frange colorée qui sépare la zone claire en faisant tourner le bouton de compensation de telle sorte que la ligne limite paraisse nette et incolore.

En agissant de nouveau sur le grand bouton, amener la ligne de pénombre, exactement au point de croisement des deux fils de réticule. L'indice mesuré est lu sur le trait vertical qui se place au milieu des échelles, dans la partie inférieure du champ.

3.3. DETERMINATION DE LA VISCOSITE : Norme ASTM D445 – IP71

➤ **Appareillage :**

Viscosimètre UBBELHODE (photo 4)

Thermomètre

Un chronomètre

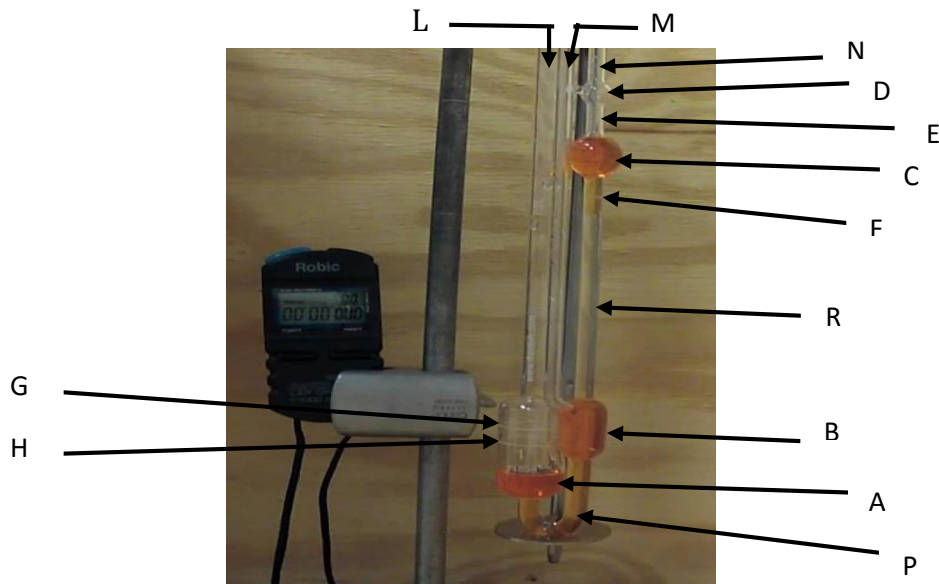


Photo 4: Viscosimètre UBBELOHDE

➤ **Mode opératoire :**

Remplissage : Incliner le viscosimètre d'environ 30° par rapport à la verticale. Remplir le réservoir « A » du viscosimètre via le tube « L » avec l'échantillon de telle façon qu'après remise à la verticale du tube « L », le ménisque soit compris entre les deux traits de repère « G » et « H ».

Mise en place: Mettre en place le viscosimètre à l'aide du support adapté de telle façon que le tube « L » soit maintenu en position verticale, $\pm 1^\circ$ dans tous les sens.

Détermination: Obturer le tube « M » et appliquer l'aspiration au tube « N » afin que le niveau de liquide arrive doucement dans la bulbe « D », légèrement au-dessus de la marque « E ». Enlever l'aspiration et obturer immédiatement avec le doigt le tube « N » jusqu'à ce que le ménisque inférieur soit formé dans la bulbe « B » sous l'extrémité inférieure du capillaire « R ». Laisser le liquide s'écouler librement à travers le capillaire « R ».

A l'aide d'un chronomètre, mesurer en secondes, à 0,1 s près, le temps mis par le ménisque pour passer de la marque « E » à la marque « F ».

3.4. DETERMINATION D'INDICE D'ACIDE : Norme ISO 1242 :1999(F)

➤ **Réactifs :**

Ethanol
Phénolphtaléine
Solution éthanolique de KOH

➤ **Appareillage :**

Burette
Balance analytique
Agitateur magnétique

➤ **Mode opératoire:**

Dans un erlenmeyer, peser avec précision à l'aide d'une balance, 1 g d'huile. A l'aide d'une pipette, verser 10 mL de méthanol et bien mélanger. Ajouter comme indicateur coloré, quelques gouttes de phénolphtaléine dans la solution.

Titrer par la solution éthanolique de KOH 0,15M jusqu'à la coloration rose. Noter avec précision le volume de KOH utilisé.

3.5. DETERMINATION D'INDICE DE SAPONIFICATION : Norme (NF T75 - 104(F)) et (ISO 1241 - 1980)

➤ **Réactifs :**

Ethanol
Phénolphtaléine
Solution éthanolique de KOH

➤ **Appareillage :**

Balance analytique
Agitateur magnétique
Chauffe ballon
Réfrigérant
Bain marie

➤ **Mode opératoire :**

Peser à l'aide d'une balance 1,5 g d'huile dans un ballon de 250 mL

Ajouter 20 mL de la solution éthanolique de KOH (0,15 M).

Chauffer le contenu de ballon à reflux au bain marie pendant 30 minutes à partir de l'ébullition.

Après refroidissement, titrer en retour par la solution aqueuse d'acide chlorhydrique 0,5M en présence de phénolphtaléine. A l'équivalence, la solution vire au rose. Noter avec précision le volume de HCl utilisé lors du titrage.

Dans les mêmes conditions opératoires, faire un essai à blanc.

La photo 5 montre le dispositif utilisé pour la détermination de l'indice de saponification.



Photo 5 : (a) Montage pour la réaction de saponification (b) titrage

3.6. DETERMINATION DE L'INDICE D'IODE : Norme NF ISO 3961

➤ **Réactifs:**

Iode
Chlorure mercureux
Iodure de potassium
Ethanol
Chloroforme
Thiosulfate de sodium

➤ **Matériels:**

Deux ballons de 500 mL
Pipette de 25 mL
Burette graduée de 25 mL
Agitateur magnétique

➤ **Mode opératoire:**

• **Préparation du réactif de Hübl :**

Dissoudre 25g d'iode dans 500mL d'éthanol à 96° et 20g de chlorure mercureux dans 500 autres mL d'alcool éthylique, puis mélanger ces deux solutions 24h avant l'utilisation.

• **Préparation du réactif de Hübl :**

2,5 g d'échantillon ont été pesés dans un ballon de 500mL puis dissous dans 10mL de chloroforme. 25mL de réactif de Hübl ont été ajoutés et le mélange est bien agité et placé à l'obscurité pendant plus de 12h.

- **Dosage de l'excès d'iode :**

Le mélange précédemment préparé a été additionné de 20mL d'iodure de potassium à 30% et de 100mL d'eau distillée. L'excès d'iode a été dosé par une solution de thiosulfate 0,1N en agitant constamment jusqu'à la disparition de la couleur jaune due à l'iode. Le volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ versé est noté V_E .

- **Solution témoin :**

La même opération a été effectuée avec une solution témoin de réactif de Hübl et de chloroforme. Le volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ versé est alors noté V_T .

3.7. DETERMINATION D'INDICE D'ESTER : Norme NF ISO 709 : 2001 (F)

➤ **Réactifs:**

Eau distillée
Ethanol à 95 °
Solution éthanolique de KOH 0,5 N
HCl 0,5 N
Phénolphthaléine

➤ **Appareillage:**

Ballon en verre résistant aux alcalins, de capacité 100 à 250 mL, à col rodé auquel peut être adapté en tube en verre d'extrémité codée ;
Eprouvette de 5ml
Burette de 25 mL, graduée à 0,1mL
Bain d'eau bouillante
Balance analytique

➤ **Mode opératoire:**

- **Prise d'essai:**

Peser $2 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$ d'échantillon.

- **Détermination:**

Dans le ballon de 100 à 200 ml, introduire la prise d'essai ($2 \text{ g} \pm 0,001 \text{ g}$).
Ajouter à l'aide d'une burette, 25 mL de la solution de KOH et des fragments de pierre ponce ou de porcelaine.
Adapter un tube en verre et un réfrigérant et placer le ballon sur le bain d'eau bouillante et l'y laisser pendant un temps déterminé.
Refroidir, démonter le tube et ajouter 20 mL d'eau, puis 5 gouttes de phénolphthaléine ou de rouge de phénol selon le cas.
Titre l'excès d'hydroxyde de potassium avec la solution de HCl 0,5 N. On note V_1 le volume de HCl nécessaire pour le virage.

- **Essai à blanc:**

Parallèlement effectuer en essai à blanc, dans les mêmes conditions et utilisant les mêmes réactifs et noter V_0 le volume de HCl nécessaire pour ce virage.

3.8. DETERMINATION DE L'INSAPONIFIABLE : Méthode de l'UICPA

➤ **Réactifs:**

Ether éthylique fraîchement distillé, exempt de peroxyde et de résidus

Acétone

Solution éthanolique de KOH 1 mol.L⁻¹

KOH en solution aqueuse 0,5 N

Phénolphtaléine

Ethanol à 95 °

➤ **Matériels :**

Ballon de 250 ml à fond rond et à col rodé

Réfrigérant à reflux avec joints rodés adaptables aux ballons

Ampoule à décanter de 500mL

Etuve, réglable à 103°C

Bain – marie

➤ **Mode opératoire :**

- **Extraction de l'insaponifiable :**

On pèse 5 g à 0,01 g près d'échantillon d'huile dans un ballon de 250mL équipé d'un réfrigérant à reflux. On ajoute 50mL de KOH éthanolique 1N et quelques pierres ponce. Le contenu du ballon est ensuite hydrolysé en ajoutant 100 mL d'eau distillée.

Après refroidissement, on transvase la solution dans une ampoule à décanter de 250 ml, on rince le ballon avec 100 mL d'éther éthylique, on agite vigoureusement pendant 1mn. Après décantation complète, on soutire la couche savonneuse dans une seconde ampoule. On refait l'extraction de la couche savonneuse hydroalcoolique deux fois avec 100 mL d'éther diéthylique.

- **Dosage de l'insaponifiable :**

La solution éthérée de l'insaponifiable est transvasée (par le haut de l'ampoule) dans un ballon préalablement séché et taré. Le solvant est chassé par évaporation sous pression réduite.

Après avoir pesé le résidu, on le fait dissoudre dans 4ml d'éther et on ajoute 20 mL d'éthanol préalablement neutralisé. On titre avec une solution éthanolique de KOH 0,1N jusqu'à avoir une couleur rose pâle en présence de

phénolphtaléine. On corrige la masse du résidu en tenant compte de l'acidité libre pour avoir la masse exacte de l'insaponifiable.

3.9. DETERMINATION DU POINT D'ECLAIR : Norme NFT 66 – 099

➤ **Matériels :**

Appareillage ABEL en vase clos (photo 6)



PHOTO 6 : Abel à vase clos

➤ **Mode opératoire :**

Remplir complètement le bain du chauffage et l'espace annulaire entre le vase et le bain avec de l'eau ou avec un mélange d'eau et de glycérine si le point d'éclair à déterminer est voisin ou supérieur à 100°C.

Remplir le vase jusqu'au niveau indiqué par la pointe de la jauge avec une prise d'essais prélevée sur l'échantillon traité dans les conditions indiquées puis mettre le couvercle en place et le munir de son thermomètre.

Mettre l'agitateur en marche et régler sa vitesse à 70-80 tr/mn. Si au début du chauffage, cette vitesse ne peut être atteinte avec les produits très visqueux, l'atteindre progressivement au fur et à mesure de la montée en température.

Allumer la veilleuse, ajuster la flamme au diamètre de la perle. Régler le chauffage du bain pour que la température du mélange dans le vase s'élève de 0,4°C à 0,7°C par minute.

Chaque fois que la température s'élève d'un degré, présenter la flamme de la veilleuse aux vapeurs sans arrêter l'agitateur. Faire la première application au moins 10°C au-dessous du point d'éclair présumé. Continuer l'application de la flamme de la veilleuse de la même façon jusqu'à ce qu'une inflammation distincte se produise dans le vase, mais ne pas confondre cette flamme avec un halo bleuâtre qui, quelquefois, entoure la flamme d'essai. Noter la première température indiquée par le thermomètre du vase, à laquelle l'inflammation survient et la pression barométrique à 1 mbar près.

4. PREPARATION DES ESTERS METHYLIQUES D'ACIDES GRAS ET ANALYSE PAR CPG

Notons bien que les huiles végétales (esters de triglycérides) ne sont pas directement injectables dans la colonne chromatographique car elles ne sont pas volatiles. Il faut d'abord les transformer en leurs esters méthyliques

PREPARATION DES ESTERS METHYLIQUES: Méthode à la potasse éthanolique NF ISO 3961/996

➤ **Réactifs :**

Potasse en solution éthanolique 2 N
Hexane
Solution éthanolique de KOH 1 mol.L⁻¹
Acide chlorhydrique 5 N
Phénolphtaléine
Ethanol à 95 °

➤ **Mode opératoire :**

• ***Phase de saponification :***

Elle a pour but de libérer les acides gras engagés dans les glycérides.

Peser dans un petit flacon 0,1 g d'échantillon à 0,001 près. Ajouter 2mL de solution éthanolique.

Introduire dans l'étuve à 80°C pendant au moins 30min puis refroidir. Ajouter 2ml d'eau distillée.

Extraire deux fois avec 2mL d'hexane. Soutirer les phases supérieures contenant les matières insaponifiables.

Ajouter 2mL d'acide chlorhydrique à la phase inférieure, on obtient une solution trouble. Extraire 2 fois avec 2ml d'hexane.

Soutirer les phases supérieures contenant les acides gras dans un flacon préalablement taré. Evaporer puis peser le contenu.

• ***Phase de méthylation :***

Ajouter 2 mL de méthanol chlorhydrique puis porter à ébullition dans l'étuve ou sur bain marie pendant au moins 20min. Ajouter 4 mL d'eau distillée puis 2mL d'hexane.

Ajouter du sulfate de sodium anhydre pour éliminer l'eau et réfrigérer pendant une heure.

Injecter le produit obtenu sur CPG (photo 7)

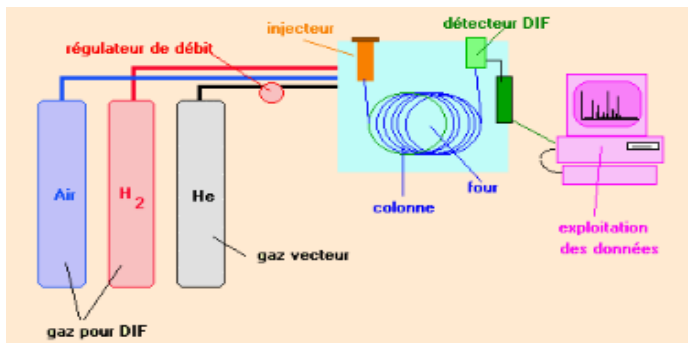


Photo 7 : CPG muni d'un détecteur à ionisation de flamme

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] a) Daniel BALLERINI. (2007) «Le plein de biocarburants : enjeux et réalités», Editions TECHNIP, Paris, 158 pages.
- b) A. DEPARTE (2010)«Etude prospective sur la seconde génération de biocarburants », les cahiers de la DG Trésor, N° 2010/13, France.
- [2] <http://tpelfcbiocarburant.over-blog.com/article-1ere-partie-le-biocarburant>: consulté le 20/03/2017.
- [3] Dalila MESBAHI (2012) «La transestérification hétérogène de l'huile de tournesol sous alumine : production de biodiesel EEVH», Thèse, Université ABOU BEKR BELKAÏD de TLEMCEM, ALGERIE.
- [4] Berna HAMAD (2009) «Transésterification des huiles végétales par l'éthanol en condition douces pour catalyse hétérogène acide et basique», Thèse, Université CLAUDE BERNARD – LYON.
- [5] A.HSCRAGG. (2009)«Biofuels production application and development», Cambridge University Press, Cambridge.
- [6] R.B. GUPTA,A. DEMIRBAS (2010)«Gasoline diesel and ethanol biofuels from grasses and plants», Cambridge University press, Cambridge.
- [7] Marzouk BENALI, Yacine BOUMGHAR (2015) «Biobutanol» Canada
- [8] Lara MERTENS (2010) « Les biocarburants non conventionnels » Belgique
- [9] Ya SANGHARE (2008) «Production et caractérisation physico-chimique de biodiesel à partir d'une huile végétale pure», Thèse, Université CHEIKH ANTA DIOP, DAKAR.
- [10] TIMOTHY LAWRENCE TURNER (2005) «Modeling and Simulation of Reaction Kineticsfor Biodiesel production”, The Graduate Faculty of North Carolina State.
- [11] Fernand COUSSEMANT et Bernard BACH(2007) «éthanol et méthanol», Encyclopaedia Universalis 2007 France.
- [12] Pierre RAKOTOMAMONJY (2007) Cours de PATC II, Département Génie Chimique, Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo.
- [13] J.J ARNAUDON, UBALDINI (1893) «Sur le *Jatropha curcas* et sur l'huile qu'il contient ». Monitoring scientifique de Quesneville.
- [14] Mamitiana Albert RANDRIAMIANDRISOA(2006) «Contribution à l'étude de production de biodiesel à partir de l'huile de palme ». Mémoire de DEA, Ecole Supérieure Polytechnique, Université d'Antananarivo,
- [15] <http://webpeda.ac-montpellier.fr/wspc/ABCDORGA/> consulté le20/03/2017.
- [16] Ulf SCHUCHARDT, Ricardo SERCHELI, Rogério MATHEUSVARGAS (1998) «Transesterification of vegetable oils », J. Braz. Chem. Soc. 9(1): 199-210.

- [17] Romain RICHARD (2011) «Transestérification éthanolique d'huile végétale dans des microréacteurs : transposition du batch au continu» Thèse, Institut National Polytechnique de TOULOUSE, FRANCE.
- [18] Sadatou Sanadatou NKOUONDAWOUO (2012) «Contribution à la production du biodiesel à partir de quelques huiles végétales camerounaises : cas des huiles de palme, maïs, arachide et coton» Mémoire de DIPES II (diplôme de professeur de l'enseignement secondaire deuxième grade), Université de Yaoundé I. CAMEROUN.
- [19] Hamad BERNA (2009) «Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique» Thèse, Université CLAUDE BERNARD - LYON 1
- [20] Tizane DAHO (2008) «Contribution à l'étude des combustions optimales des combustions des huiles végétales dans les moteurs diesel et sur les brûleurs : cas de l'huile de coton» Thèse, Université de OUAGADOUGOU.
- [21] A. HOOGENDOORN, T. ADRIAANS, J.M.N. VAN KASTEREN, K.M.JAYARAJ(2007) «Glycerin purification via bio-catalysis and column adsorption for high quality applications », www.ingenia.nl, 12 November.
- [22] Fatim B. DIALLO, Denis BEGIN, Michel GERIN, (2010) «Bilans de connaissances : la substitution des solvants par les esters méthyliques d'acides gras d'huile végétales», journal d'IRSST (Institut de recherche Robert-Sauvé en santé et en sécurité du travail).
- [23] István BARABÁS, Ioan-Adrian TODORUȚ (2011) «Biodiesel Quality, Standards and Properties, Biodiesel-Quality, Emissions and By-Products», Dr. GISELA Montero (Ed.).
- [24] Tsiory ANDRINIRINA (2008) «Contribution à l'étude des caractérisations de l'huile des graines de *Moringa drouhardii*», Mémoire d'ingénieur, Département de Génie Chimique, Ecole Supérieure Polytechnique, Université d'Antananarivo.
- [25] Ya SANGHARE «Production et caractérisation physico-chimique de biodiesel à partir d'une huile végétale pure», Thèse, Université CHEIKH ANTA DIOP, DAKAR.
- [26] Francis ROUESSAC, Annick ROUESSAC, Daniel CRUCHE (2004) «Méthodes et techniques instrumentales modernes : cours et exercices corrigés» 6^{ème} édition, DUNOD, Paris.
- [27] M. HAMON, F. PELLERIN, M. GUERNET, G. MAHUZIER (1990) «Chimie analytique : Méthodes spectrales et analyse organique» Tome 3, deuxième édition, Masson, Paris.
- [28] Isabelle RABARISOA, Jean-Pierre BIANCHINI, et Emile GAYDOU (1981) «Composition des huiles extraites du fruit de *Ravenala madagascariensis*», Can. J. Plant Sci. 61, 691-695.
- [29] Lalainamanitra Eugénie RAKOTONINDRAINY (2006) «Contribution à la production de biodiesel à partir d'huile végétale : cas de l'arachide», Mémoire d'Ingénieur, Département de Génie Chimique, Ecole Supérieure Polytechnique, Université d'Antananarivo.

Nom : MOHAMED
Prénom : MOUSSA
Adresse : lot 54 F Ambolokandrina - 101 ANTANANARIVO
E-mail : med2moussa@gmail.com
Téléphone : +261 34 66 51 384

PREPARATION ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE D'UN BIODIESEL A PARTIR D'UNE HUILE VEGETALE DENOMMEE OILST

RESUME

Le présent travail a pour objets la transformation d'une huile dénommée OILST en esters par réaction de transesterification et la caractérisation physico-chimique de l'huile et des esters obtenus.

L'analyse de l'huile par chromatographie a montré que l'huile est majoritairement constituée d'acides gras qui sont les acides linoléique et oléique avec des teneurs respectives de (51 - 53 %) et (22 - 25 %) pour l'huile neuve et l'huile usagée.

L'étude des différentes caractéristiques des biodiesels issus de l'huile OILST nous renseigne qu'elles sont proches de celles des biodiesels obtenus à partir d'autres huiles et en particulier les esters méthyliques et éthyliques ont des viscosités voisines de celle du gazole commercial surtout à température plus élevée (80 °C). Un indice de cétane plus élevé de ces biodiesels permet d'assurer une meilleure efficacité de combustion.

Mot clés : Huile OILST, caractéristiques physico-chimiques, esters méthyliques et éthyliques, transestérification

ABSTRACT

The subject of the present work is the transformation of an oil called OILST into esters by transesterification reaction and the physicochemical characterization of the oil and the esters obtained.

Analysis of the oil by chromatography showed that the oil is predominantly composed of fatty acids which are linoleic and oleic acids with respective contents of (51-53%) and (22-25%), Oil and used oil. The study of the different characteristics of biodiesels derived from OILST oil tells us that they are close to those of biodiesels obtained from other oils and in particular the methyl and ethyl esters have viscosities close to that of commercial diesel especially At a higher temperature (80 ° C). A higher cetane number of these biodiesels ensures better combustion efficiency.

Key words: OILST oil, physico-chemical characteristics, methyl and ethyl esters, transesterification

Rapporteur: Monsieur RAFENOMANANTSOA Alphonse – Professeur Titulaire

Email : rafenoalph@yahoo.fr