

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Sciences de la Matière

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie Organique

Mémoire de projet de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Présenté et soutenu par

Benbouzid Mohamed Amine

Thème

**Trans-Estérification d'une huile végétale par
méthanolyse : Etude de l'effet de mode de chauffage**

Soutenu Juillet 2022

Devant les membres de jury :

| | | | |
|-------------------------|-------------------|----------------|---------------------|
| Bouaziz Souhila | Professeur | FS-UMBB | Président |
| Benosmane Nadjib | Professeur | FS-UMBB | Promoteur |
| Moussaoui Yacine | Professeur | FM-UKMO | Co-Promoteur |
| Lekbir Choukri | MCA | FS-UMBB | Examineur |
| Timhadjelt Lamia | MAA | FS-UMBB | Examineur |

Année universitaire : 2021 /2022

Dédicace

A ma Mère,

tu m'as donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir.

Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance que je te porte.

En témoignage, je t'offre ce modeste travail pour te remercier pour tes sacrifices et pour l'affection dont tu m'as toujours entourée.

A mon Père,

L'épaule solide, l'œil attentif compréhensif et la personne la plus digne de mon estime et de mon respect.

Aucune dédicace ne saurait exprimer mes sentiments, que Dieu te préserve et te procure santé et longue vie.

A mes Frères, Fateh, Nasr-Eddin.

A ma sœur.

A toute la famille Benbouzid, et la famille Osman basha.

A mes amis, F.Ramdani, Alaa Eddin, Baziz, Abdelrahman, Oussama, Djamel, sharaf-eddin, Djalil, islam, Yacine, Imad.

A mes amis et mes camarades d'enfance et de L'université.

Remerciement

Je tiens en premier lieu à remercier **ALLAH** de nous avoir aidés à surmonter toutes les difficultés lors de nos études et ce ne sont pas ces quelques mots qui exprimeront nos sentiments les plus sincères.

La constitution de ce mémoire ne m'aurait été possible sans l'intervention de certaines personnes. Qu'elles trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements pour leurs précieux conseils et suivi. Mes premiers remerciements vont naturellement à mon promoteur Monsieur **N.BENOSMANE** et le Co-promoteur Monsieur **Y.MOUSSAOUI**, ainsi que mon Co-encadrant au sein de laboratoire, Mr **A.Kazoul** et Mr **Hassan**, et toute l'équipe qui travaille au laboratoire de **NAFTAL DAR EL BEIDA**.

Je voudrai également remercier Mme **S.Bouaziz** de nous avoir fait l'honneur de présider le jury. Je suis très reconnaissant au membre de jury monsieur Mr **C.Lekbir** et Mme **L.Timhadjelt** d'avoir bien voulu être examinateur de ce mémoire.

Je souhaite aussi exprimer ma gratitude à tous les enseignants qui ont contribué à ma formation au long de mon parcours et à tous mes collègues.

Enfin, je tiens à adresser un grand merci à toutes les personnes qui m'a donné un soutien direct ou indirect.

Merci enfin à tous ceux qui ont lu et liront ce mémoire.

Sommaire

| | |
|---|----|
| Liste des figures | I |
| Liste des tableaux..... | IV |
| Liste des symboles et abréviations..... | V |
| Introduction général | VI |

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

| | |
|--|----|
| Chapitre I : Généralité sur les biocarburants | 2 |
| I. 1. Introduction | 3 |
| I. 2. L'histoire des biocarburants | 4 |
| I. 3. Définition | 4 |
| I. 4. Classification et filières des biocarburants..... | 5 |
| I. 4. 1. Biocarburants de première génération | 5 |
| I. 4. 2. Biocarburants de deuxième génération..... | 7 |
| I. 4. 3. Biocarburants de troisième génération..... | 8 |
| I. 5. Procédés de fabrication des biocarburants | 9 |
| I. 5. 1. Procédés de fabrication des biocarburants 1ère génération..... | 9 |
| I. 5. 2. Procédés de fabrication des biocarburants 2 ^{ème} génération | 10 |
| I. 5. 3. Procédés de fabrication des biocarburants 3 ^{em} génération..... | 12 |
| I. 6. Conséquences sur l'environnement de la substitution par le biodiesel | 12 |
| Chapitre II : Généralités sur les huiles végétales | 15 |
| II. 1. Définition | 16 |
| II. 2. Les différentes sources d'huile | 16 |
| II. 3. Composition des huiles végétales..... | 16 |
| II. 3. 1. Composition des huiles de tournesol classique..... | 17 |
| II. 3. 2. Composition des huiles de tournesol oléique..... | 18 |
| II. 3. 3. La fraction saponifiable..... | 19 |

| | |
|---|-----------|
| II. 3. 4. La fraction insaponifiable..... | 19 |
| II. 4. Paramètres physico-chimique des huiles végétales..... | 20 |
| II. 4. 1. Paramètres physiques | 20 |
| II. 4. 2. Paramètres chimiques | 21 |
| II. 5. Les différentes utilisations des huiles végétales | 22 |
| II. 6. Les différentes huiles commercialisées en Algérie et leur composition..... | 22 |
| Chapitre III : Le biodiesel et les modes de chauffage | 24 |
| III. 1. Le biodiesel | 25 |
| III. 1. 1. Historique..... | 25 |
| III. 1. 2. Définition | 25 |
| III. 1. 3. Considérations environnementales..... | 26 |
| III. 1. 4. Procédés de fabrication des ester méthyle acide gras EMAG | 27 |
| III. 1. 4. 1. Estérification | 27 |
| III. 1. 4. 2. Transestérification..... | 28 |
| III. 1. 4. 3. Paramètres importants de la réaction de transestérification des huiles | 30 |
| III. 2. Modes de synthèse en chimie organique | 31 |
| III. 2. 1. Introduction..... | 31 |
| III. 2. 2. Méthode conventionnelle le chauffage thermique | 31 |
| III. 2. 3. Méthodes non conventionnelles | 31 |
| III. 2. 3. 1. Le four à micro-ondes..... | 32 |
| III. 2. 4. La sonochimie..... | 37 |
| III. 2. 4. 1. Phénomène de cavitation | 38 |
| PARTIE EXPERIMENTAL | |
| Chapitre IV : Matériels et Méthodes..... | 41 |
| IV. 1. Introduction | 42 |
| IV. 2. Synthèse du biodiesel | 42 |

| | |
|--|-----------|
| IV. 2. 1. Réactifs, matériels | 42 |
| IV. 2. 2. Le Protocol de la Trans-estérification de l'huile végétale | 43 |
| IV. 2. 3. Mode de chauffage conventionnel | 43 |
| IV. 2. 4. Mode de chauffage non conventionnel | 49 |
| IV. 2. 4. 1. Chauffage par micro-ondes | 49 |
| IV. 2. 4. 2. Chauffage par bain ultra-sons | 52 |
| IV. 3. Caractérisation physico-chimiques du biodiesel de synthèse | 54 |
| IV. 3. 1. Détermination des propriétés physico-chimiques de l'huile de tournesol et celle de biodiesel..... | 54 |
| IV. 3. 1. 1. La densité (d) | 54 |
| IV. 3. 1. 2. La viscosité (η) à 20 °C et à 40 °C | 54 |
| IV. 3. 1. 3. Point d'écoulement : | 56 |
| IV. 3. 1. 4. Point éclair PENSKEY Martin | 58 |
| IV. 3. 1. 5. Teneur en soufre (TS)..... | 59 |
| IV. 3. 1. 6. Distillation..... | 60 |
| IV. 3. 1. 7. Indice de cétane (IC)..... | 61 |
| IV. 3. 1. 8. Teneur en cendres | 62 |
| IV. 3. 1. 9. Teneur en eau | 63 |
| IV. 3. 1. 10. La couleur..... | 65 |
| IV. 3. 1. 11. Indice de réfraction (IR) : | 66 |
| IV. 4. Caractérisation de biodiesel par chromatographie sur couche mince (CCM) . | 67 |
| IV. 5. Caractérisation de biodiesel par spectrophotométrie Infra Rouge (FTIR) | 69 |
| Chapitre V : Résultats et Discussion..... | 70 |
| V. 1. Le rendement de la réaction de trans-estérification | 71 |
| V. 2. Caractérisation par CCM | 71 |
| V. 3. Caractérisation du biodiesel de synthèse par spectrométrie infrarouge..... | 72 |

| | |
|---|----|
| V. 4. Détermination des propriétés physico-chimiques du biodiesel et comparaison au pétro-diesel | 75 |
| Conclusion générale | 77 |
| Références bibliographique | 78 |
| Résumé : | 86 |

Liste des figures

| | |
|--|----|
| Figure I.1 : Graphique d'évolution de la production de biocarburants dans le monde, en Mt... 3 | 3 |
| Figure I.2 : Schéma de la transformation de la biomasse en biodiesel 6 | 6 |
| Figure I.3 : Filières de production des biocarburants de 1ère génération 7 | 7 |
| Figure I.4 : Biocarburants de deuxième génération tirés de déchets de l'agriculture et de l'exploitation forestière (D'après IFP d'énergies renouvelables) 8 | 8 |
| Figure I.5 : Biocarburants de troisième génération tirés des cultures d'algues..... 9 | 9 |
| Figure I.6 : Principales étapes de production du bioéthanol 10 | 10 |
| Figure I.7 : Filières de production des biocarburants de 2ème génération 11 | 11 |
| Figure I.8 : Schéma de production des biocarburants de 3ème génération 12 | 12 |
| | |
| Figure II.1 : Diagramme représentant la composition de l'huile végétal 20 | 20 |
| Figure II.2 : Différentes huiles commercialisées en Algérie 23 | 23 |
| | |
| Figure III.1 : Pourcentage de réduction de l'émission de polluants du diesel et le mélange de 20% du Biodiesel avec 80% de diesel (B20) 27 | 27 |
| Figure III.2 : Réaction d'hydrolyse d'une huile végétale. 28 | 28 |
| Figure III.3 : Réaction d'estérification d'un acide gras. 28 | 28 |
| Figure III.4 : Réaction de transestérification d'une huile végétale. 28 | 28 |
| Figure III.5 : Réactions successives de la transestérification. 29 | 29 |
| Figure III.6 : Mécanisme de la réaction de trans-estérification des triglycérides par un alcool catalyse basique..... 30 | 30 |
| Figure III.7 : Schéma de principe d'un four à micro-ondes domestique. 32 | 32 |
| Figure III.8 : L'orientation des dipôles sans influence d'un courant électrique. 33 | 33 |
| Figure III.9 : L'orientation des dipôles sous un courant électrique continue E. 33 | 33 |
| Figure III.10 : L'orientation des dipôles sous un courant électrique alternatif à très haute fréquence E_{alt} et μ_0 34 | 34 |
| Figure III.11 : Zones chaudes d'un four à micro-ondes domestique. 36 | 36 |
| Figure III.12 : Domaine de fréquence des sons 38 | 38 |
| Figure III.13 : classification des différents types de cavitation 39 | 39 |
| Figure III.14 : Propagation d'une onde dans un milieu 39 | 39 |
| | |
| Figure IV.1 : Préparation de la solution de Méthylate..... 43 | 43 |

| | |
|---|----|
| Figure IV.2 : Dispositif expérimental de trans-estérification sous chauffage conventionnel. . | 44 |
| Figure IV.3 : Aspect de milieu réactionnel de la réaction de trans-estérification à t = 30 min. | 44 |
| Figure IV.4 : Aspect de milieu réactionnel de la réaction de trans-estérification à t = 60 min. | 45 |
| Figure IV.5 : Aspect de milieu réactionnel de la réaction de trans-estérification à t = 120 min. | 45 |
| Figure IV.6 : Décantation 1. | 46 |
| Figure IV.7 : Lavage de biodiesel | 46 |
| Figure IV.8 : Le biodiesel avant et après la purification | 47 |
| Figure IV.9 : Lavage de biodiesel obtenue par chauffage conventionnel (Bio 1). | 48 |
| Figure IV.10 : Séchage de biodiesel (Bio 1). | 48 |
| Figure IV.11 : Biodiesel (Bio 1). | 49 |
| Figure IV.12 : Dispositif expérimental de transestérification sous chauffage micro-ondes. ... | 49 |
| Figure IV.13 : La couleur du mélange avant chauffage micro-ondes (à t = 0min)..... | 50 |
| Figure IV.14 : couleur du mélange obtenue sous chauffage micro-ondes (à t = 2:20min). | 50 |
| Figure IV.15 : Décantation 2. | 50 |
| Figure IV.16 : Séchage de biodiesel (Bio 2). | 51 |
| Figure IV.17 : Biodiesel (Bio 2). | 51 |
| Figure IV.18 : Dispositif expérimental de trans-estérification sous un bain à ultra-sons. | 52 |
| Figure IV.19 : Lavage de biodiesel obtenue par chauffage ultra-sons (Bio 3). | 52 |
| Figure IV.20 : Séchage de biodiesel (Bio 3). | 53 |
| Figure IV.21 : Biodiesel (Bio 3). | 53 |
| Figure IV.22 : Densimètre employé..... | 54 |
| Figure IV.23 : Appareillage de mesure de viscosité | 55 |
| Figure IV.24 : Bain de refroidissement pour la mesure de point d'écoulement. | 57 |
| Figure IV.25 : Appareil de mesure de point d'éclair. | 58 |
| Figure IV.26 : Spectromètre des rayons X-Fluorescence..... | 59 |
| Figure IV.27 : Dispositif de distillation atmosphérique. | 61 |
| Figure IV.28 : Incinération du biodiesel..... | 63 |
| Figure IV.29 : Dispositif de détermination de la teneur en eau. | 64 |
| Figure IV.30 : colorimètre SETA-LOVIBOND. | 65 |
| Figure IV.31 : Échelle de la couleur démonstrative. | 66 |
| Figure IV.32 : Réfractomètre HANNA (HI 96801)..... | 66 |
| Figure IV.33 : plaque de CCM d'aluminium étalée par gel de cilice. | 67 |
| Figure IV.34 : L'élution de la plaque CCM dans la cuve..... | 68 |

| | |
|---|----|
| Figure IV.35 : Lampe UV..... | 68 |
| Figure IV.36 : Dispositif de spectroscopie infrarouge..... | 69 |
| Figure V.1 : Révélation de la plaque CCM. | 72 |
| Figure V.2 : Spectre infrarouge de l'huile de tournesol. | 73 |
| Figure V.3 : Spectre infrarouge de (Bio1)..... | 73 |
| Figure V.4 : Spectre infrarouge de (Bio2)..... | 74 |
| Figure V.5 : Spectre infrarouge de (Bio2)..... | 74 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau I.1 : Variation en pourcentage des émissions de polluants atmosphériques pour l'ensemble du cycle de vie (en g/km) du biodiesel « 100 % bio » par rapport au pétro diesel (gazole ¹) | 13 |
| Tableau II.1 : Composition en acide gras des huiles de tournesol classique..... | 17 |
| Tableau II.2 : Teneur en composé mineur des huiles de tournesol..... | 17 |
| Tableau II.3 : La composition des huiles oléique en acide gras..... | 18 |
| Tableau II.4 : acides gras saturés et insaturés retrouvés à l'état naturel..... | 18 |
| Tableau II.5 : La composition des différentes huiles végétales alimentaire commercialisée en Algérie | 23 |
| Tableau III.1 : Effet des micro-ondes sur les températures des solvants usuels..... | 36 |
| Tableau IV.1 : Réactifs et produits. | 42 |
| Tableau IV.2 : Quantité des réactifs et produit utilisée pour produire le biodiesel | 47 |
| Tableau IV.3 : Les intervalles des températures utilisées dans le bain de refroidissement..... | 57 |
| Tableau IV.4 : Mélange de solvants utilisé comme phase mobile dans CCM..... | 67 |
| Tableau V.1 : Le rendement de la trans-estérification de l'huile végétale Tournesol sous différentes mode de chauffage | 71 |
| Tableau V.2 : Les rapports frontaux de Bio 1, Bio 2, Bio 3, et l'huile de tournesol | 72 |
| Tableau V.3 : Résultats des analyses physico-chimiques et la norme NA 8110 | 75 |

Liste des symboles et abréviations

| | |
|--------|--|
| EMHV | Ester méthylique d'huile végétale |
| HVB | Huile végétale brute |
| Mt | Million de tonnes |
| ETBE | Ethyl tertio-butyle éther |
| IFP | Intuit Français de pétrole |
| EMAG | Ester méthylique d'acide gras |
| IR | Indice de réfraction |
| II | Indice d'iode |
| IA | Indice d'acide |
| IS | Indice de saponification |
| IC | Indice de cétane |
| CCM | Chromatographie sur couche mince |
| FTIR | Fourier-transform infrared spectroscopy |
| d | La densité |
| η | Viscosité |
| TS | Teneur en soufre |
| ASTM | American Society for Testing and Materials |
| Min | Minimum |
| Max | Maximum |
| min | Minute |
| C° | Degré Celsius |
| T | Temperature |
| t | Le temps |

Introduction générale

Depuis un demi-siècle, l'industrie chimique épuise les sources de carbone fossile, pétrole, gaz naturel et charbon, essentiel à son développement. Cependant, la prise conscience des politiques et des consommateurs sur les problèmes environnementaux engendrés par l'exploitation du carbone fossile (émission de gaz à effet de serre) ont suscité un intérêt croissant pour les matières premières renouvelables issues de la biomasse.

Le biodiesel est un substitut du carburant fossile ordinaire, produit pour les moteurs diesel à partir d'huile et de gras naturels. Le biodiesel offre des avantages en matière d'économie, d'environnement, de qualité du carburant et de sécurité énergétique par rapport au diesel pétrolier [21].

L'Algérie a une potentialité végétale non utilisée qui peut servir à produire différentes huiles dont les consommables peuvent être destinées à la production de biodiesels. A cet effet, les végétaux candidats sont nombreux tels que le ricin, le tournesol, les cactus (figue de barbarie en particulier), les algues et micro-algues marines.

L'huile végétale est considérée comme un carburant automobile potentiel depuis 1912 au moins, lorsque **Rudolf Diesel** (inventeur du moteur éponyme) l'a mentionné dans une demande de brevet. Depuis les années 70, des travaux plus ciblés ont été menés sur la modification des moteurs diesel pour qu'ils fonctionnent à l'huile végétale brute (HVB). Ces travaux ont montré que le concept fonctionne bien. Mais il faudra surmonter un certain nombre de barrières structurelles entravant le succès de ce carburant sur le marché si l'on veut qu'il joue à l'avenir un rôle dans l'offre de carburant [22], parmi les problèmes à surmonter on cite la viscosité élevée des huiles, le procédé le plus utilisé pour réduire la viscosité des huiles c'est bien la trans-estérification qui conduit à la formation du biodiesel.

Le biodiesel provient de la conversion par trans-estérification de lipides (huiles et graisses) en carburant. La trans-estérification est la réaction chimique dans laquelle un lipide réagit avec un alcool pour générer trois esters d'acides gras (le biodiesel) et une molécule de glycérol. La réaction nécessite pour se produire un catalyseur homogène ou hétérogène.

La catalyse homogène est efficace à basse température mais elle entraîne la formation de savon et par la suite des problèmes de séparation des produits et en particulier de purification de la glycérine. Ces inconvénients peuvent être contournés par l'emploi d'une

INTRODUCTION GENERALE

catalyse hétérogène, ce qui se fait déjà à l'échelle commerciale mais à des températures plus élevées que le procédé homogène [25].

Dans cette optique s'inscrit ce travail de recherche, ce mémoire de Master est divisé en deux parties

La première partie comporte une étude bibliographique sur les huiles végétale, acide gras et biodiesel, ainsi que le mode de chauffage conventionnel et non-conventionnel.

Par contre la deuxième partie est dédiée à la partie pratique constituée de deux chapitres :

- Le chapitre 1 : qui concerne le matériel et méthodes utilisés dans cette étude.
- Le chapitre 2 : qui s'intéresse à l'interprétation des résultats obtenues.

Étude

bibliographique

Chapitre I : Généralité sur les Biocarburants

Les biocarburants représentent une source alternative d'énergie renouvelable et durable appelée énergie verte.

I. 1. Introduction

Les biocarburants sont aujourd'hui considérés comme une réelle alternative aux carburants pétroliers même s'ils ne pourront probablement jamais les substituer complètement. Outre la réduction d'une dépendance chronique au pétrole du secteur des transports, ils permettent également une diminution des émissions de gaz à effet de serre. À noter que leur diffusion est plus facile à mettre en œuvre que celle des carburants alternatifs gazeux. En effet, leur mode d'utilisation en mélange aux carburants pétroliers ne nécessite ni développement de nouvelles infrastructures de distribution, ni adaptation des véhicules. L'actualité apporte chaque jour des preuves de l'essor de ce marché, la diffusion des carburants d'origine végétale se faisant maintenant à l'échelle de la planète. Sur les cinq dernières années, la croissance mondiale de la production de biocarburants a été de l'ordre de 15 %/an. La hausse s'est même accélérée très récemment : entre 2004 et 2005, la production de biodiesel a crû de plus de 60 %. Les biocarburants représentent en 2005 une production totale de 22 Mt dans le monde (ou environ 31 Mt), un chiffre qui devrait plus que doubler d'ici 2015 (Figure I.1), compte tenu des objectifs de développement affichés par un certain nombre de pays [1].

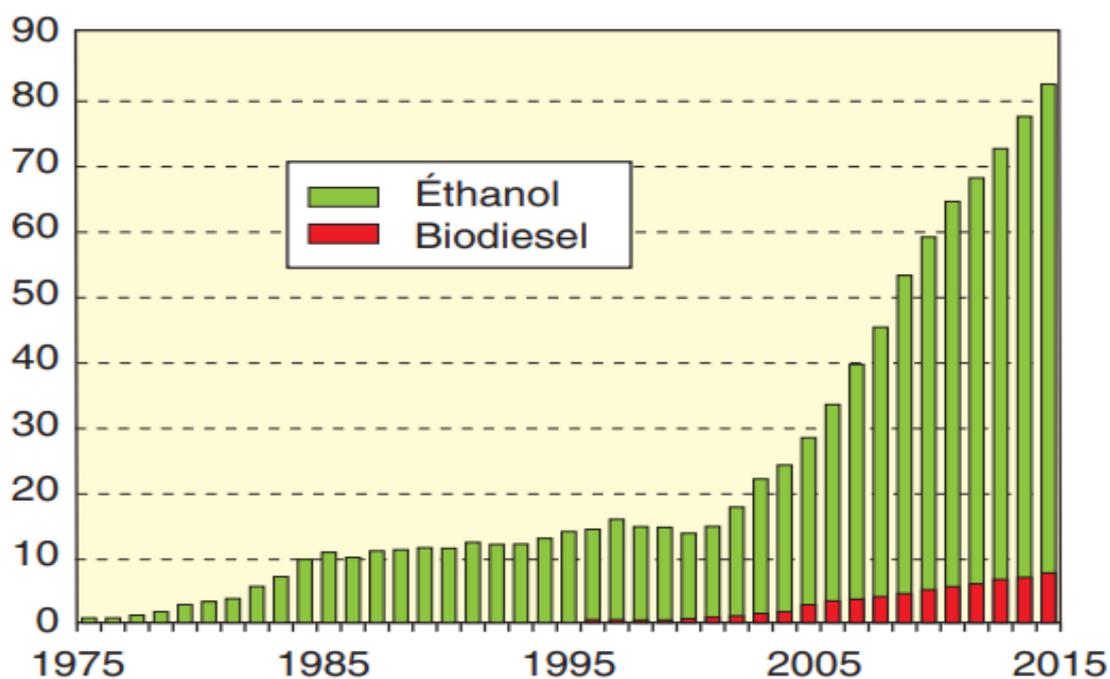


Figure I.1 : Graphique d'évolution de la production de biocarburants dans le monde, en Mt [1].

I. 2. L'histoire des biocarburants

L'histoire des biocarburants a souvent été ponctuée par les crises énergétiques telles que les chocs pétroliers ou des pénuries de carburants fossiles. Les biocarburants sont utilisés depuis longtemps. Dès la fin du 19^e siècle, l'utilisation de l'alcool dénaturé était déjà envisagée en France. Avant la Première Guerre mondiale (1914), des autobus parisiens étaient alimentés avec un mélange contenant de l'alcool dénaturé. A partir de 1920 et jusque dans les années 1950, l'emploi d'éthanol comme carburant est significatif. Puis dans les années 1960, l'éthanol disparaît du marché dû à une offre abondante de produits pétroliers [3].

A partir des années 1970, les chocs pétroliers (1973 et 1979) ainsi que la lutte contre les gaz à effet de serre (notamment CO₂) ont provoqué la renaissance de l'intérêt pour les biocarburants. Deux pays, le Brésil et les Etats-Unis, ont très tôt relancé des programmes de production et d'utilisation d'éthanol. Dès les années 1970, des mélanges essences/éthanol sont commercialisés au Brésil et soutenus par des incitations fiscales. Un peu plus tard, de la fin des années 1970 jusqu'aux années 1990, en France et en Europe, des programmes de recherche et de développement sur les biocarburants ont aussi été lancés avec un allègement de la fiscalité sur l'utilisation des biocarburants. Dès le début des années 1990, l'institut français du pétrole (IFP) s'est impliqué dans la mise au point et le développement d'un procédé de production d'éthyltertiobutyléther (ETBE, utilisable en mélange avec les essences). Les esters méthyliques d'huiles végétales (EMHV, utilisables en mélange avec les gazoles) obtenus par réactions des huiles de colza ou de tournesol avec le méthanol ont aussi été développés en France dans ces années 1990 [3].

I. 3. Définition

Les biocarburants sont des carburants liquides ou gazeux utilisé pour le transport et produits à partir de la biomasse. La biomasse « fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, de la sylviculture, des déchets industriels et municipaux » [3]. Les biocarburants peuvent remplacer complètement ou en partie (le cas d'un mélange), les carburants classiques dans les moteurs des véhicules et assurer une certaine stabilité économique en réduisant la dépendance énergétique. Donc les biocarburants représentent une source d'énergie renouvelable, sans grand danger pour l'environnement et constituent ainsi une voie de développement soutenable et durable. Le terme biocarburant est générique et

inclut le bioéthanol, biobutanol, le biodiesel, la bio-huile, le biogaz, les liquides de Fischer-Tropsch et le bio-hydrogène [4]. Le bioéthanol et le biodiesel sont les plus produits et peuvent être synthétisés à partir de la biomasse par l'intermédiaire de la catalyse chimique ou biologique.

" **La biomasse** " : ce terme fait référence aux ressources non fossilisées et matière organique biodégradable provenant de plantes, d'animaux et de micro-organismes dérivés de sources biologiques. La biomasse comprend les produits, les sous-produits, résidus et déchets de l'agriculture, de la sylviculture et des solides industriels et déchets municipaux. Le terme biomasse désigne le bois, les cultures ligneuses à rotation rapide, les herbacées à courte rotation, déchets de bois, bagasse, résidus industriels, les déchets de papier, les déchets solides municipaux, la sciure de bois, les bio solides, l'herbe, les déchets de la transformation des aliments, les plants aquatiques et les déchets d'animaux provenant d'algues, et une foule d'autres, et une foule d'autres matériaux [5].

I. 4. Classification et filières des biocarburants

Les biocarburants sont utilisés sous forme d'additifs ou de complément aux carburants fossiles suivants: gazole (incorporation en tant que biodiesel), essence (incorporation sous forme d'éthanol ou d'ETBE (éther éthyle tertiobutyle) lui-même produit à partir d'éthanol, butanol), au kérosène et aux carburants gazeux [6].

On distingue trois générations de biocarburants selon l'origine de la biomasse utilisée et les procédés de transformation associés [8].

I. 4. 1. Biocarburants de première génération

Il existe classiquement trois grandes filières de biocarburants de 1ère génération: l'huile, l'alcool et le gaz [8].

I. Filière huile

De nombreuses espèces végétales sont oléifères avec des rendements en huile variant d'une espèce à l'autre. Même les huiles de fritures usagées, les huiles d'abattoirs ou de poissonneries et les huiles de vidange peuvent être utilisées comme biocarburant. L'extraction de l'huile végétale peut être effectuée par simple pressage ou par absorption chimique. L'Huile Végétale Brute ainsi obtenue peut être utilisée directement dans les moteurs diesels adaptés en raison notamment de sa viscosité relativement élevée. Elle peut également être transformée en

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉ SUR LES BIOCARBURANTS

mono - esters méthyliques (Esters Méthyliques d'Huile Végétale - EMHV) et en glycérol par une réaction de trans-estérification avec des molécules de méthanol. Ce produit transformé, appelé également diester est un biodiesel non toxique, ne contenant pas de soufre, et est hautement biodégradable [10].

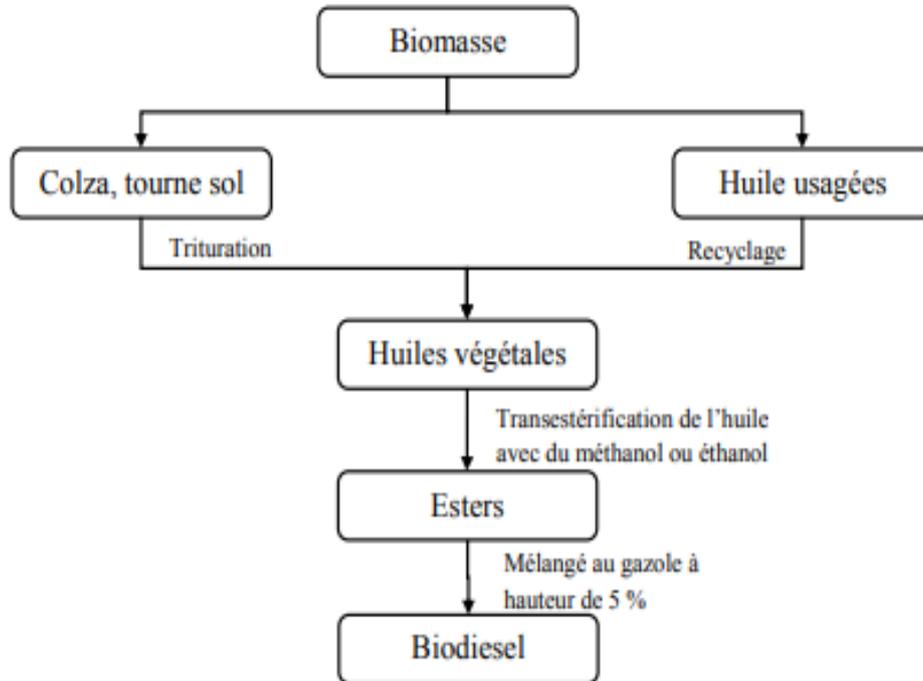


Figure I.2 : Schéma de la transformation de la biomasse en biodiesel [7].

II. Filière alcool

Les combustibles sont obtenus à partir d'alcools (méthanol, éthanol, butanol...). Les cultures concernées sont celles qui peuvent fournir des matériaux capables de fermenter pour donner un alcool. Toutes les cultures sucrières sont donc éligibles (betterave, canne à sucre) mais aussi celles qui donnent de l'amidon (le blé par exemple), lequel par hydrolyse produit ensuite du sucre [6].

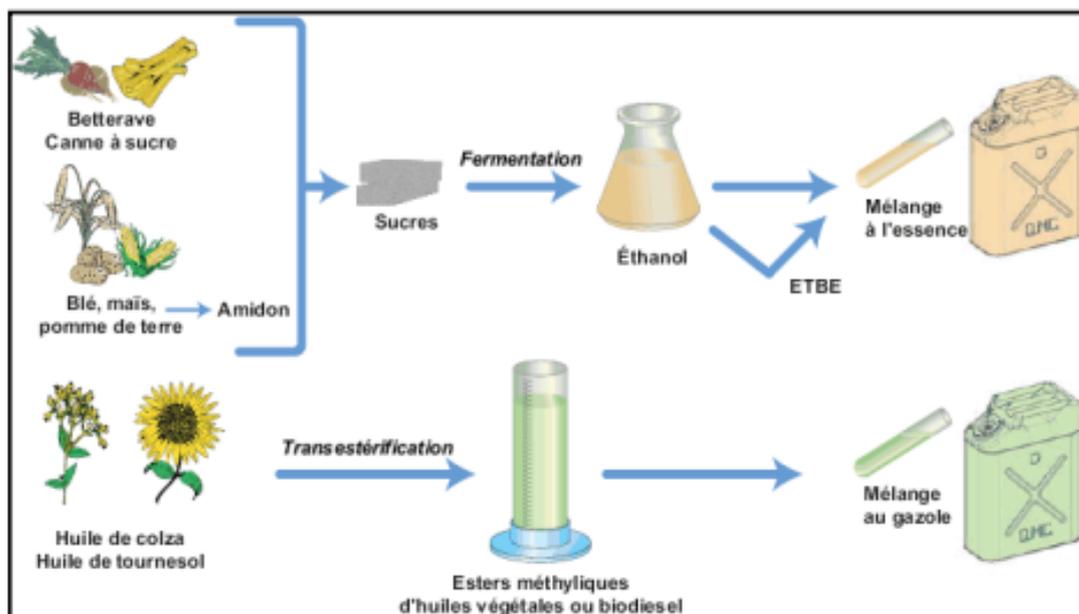


Figure I.3 : Filières de production des biocarburants de 1ère génération [6].

III. Filière gaz

Les combustibles sont obtenus à partir du méthane contenu dans le biogaz (de 50% à 90%, le reste étant essentiellement du CO₂ et de la vapeur d'eau). Le biogaz est ce qui résulte de la fermentation, hors de la présence d'oxygène, de n'importe quel matériau organique: déchets alimentaires, déchets de bois, paille, produits des cultures...Ce méthane peut être utilisé pur dans des moteurs à allumage commandé, moteurs à essence ou dans des moteurs dits dual-fuel. Il peut aussi alimenter un procédé industriel de fabrication de combustibles liquides à partir de gaz [8].

IV. Filière charbon de bois (biocarburant solide)

Le charbon de bois peut être considéré comme un biocarburant solide, obtenu par pyrolyse du bois, de la paille ou d'autres matières organiques. Mais généralement, le charbon de bois n'est pas classé dans la catégorie des biocarburants qui renvoie souvent à des produits liquides [10].

I. 4. 2. Biocarburants de deuxième génération

A l'effet de pallier l'utilisation des produits alimentaires pour la production de carburant dans un environnement mondial pas très favorable, les recherches s'orientent vers de nouvelles filières, aux meilleurs rendements et sans grande conséquence pour l'environnement [10].

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉ SUR LES BIOCARBURANTS

Ces carburants sont issus de la transformation de lignocellulose contenue dans les résidus agricoles (paille) et forestiers (bois), ou dans des plantes provenant de cultures dédiées (taillis à croissance rapide). Les nouveaux procédés cherchent à améliorer le bilan énergétique en utilisant toute la plante. Pour cela les résidus de sylviculture, les déchets organiques, des cultures comme la luzerne ou le miscanthus sont exploités [11].

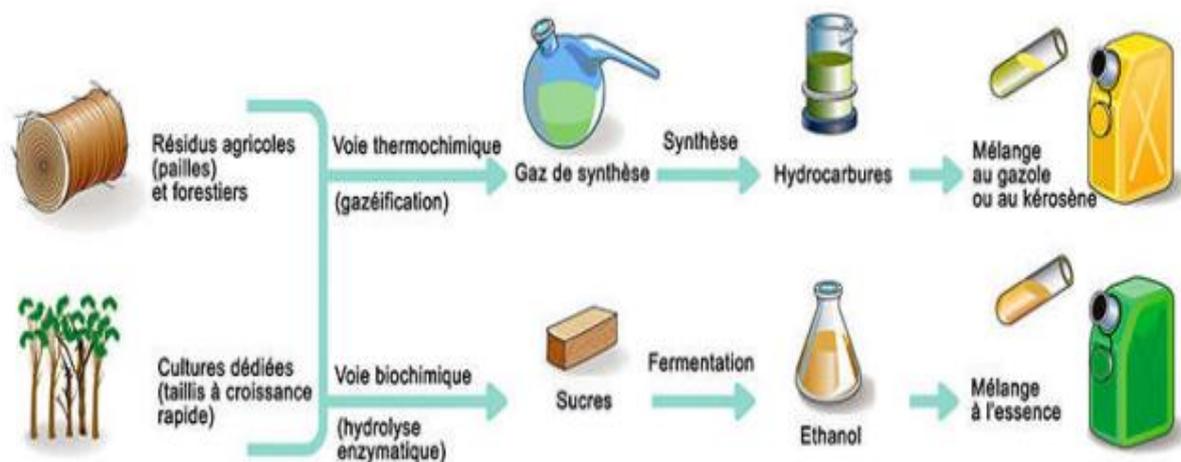


Figure I.4 : Biocarburants de deuxième génération tirés de déchets de l'agriculture et de l'exploitation forestière (D'après IFP d'énergies renouvelables) [6].

I. 4. 3. Biocarburants de troisième génération

Ils sont obtenus à partir de la production de lipides ou d'hydrogène par des microorganismes (Figure I.5). Le soufre est un élément chimique nécessaire au processus de formation des protéines. Lorsque l'algue *Chlamydomonas Reinhardt* est privée de soufre, la photosynthèse diminue et elle met en place une autre voie énergétique : la production d'hydrogène. On peut cultiver les micro-algues avec deux procédés différents : l'utilisation d'une photo bioréacteur ou de bassins extérieurs. Les rendements prévus sont 3 à 30 fois supérieurs aux espèces oléagineuses (car le taux de photosynthèse est plus important). Les biocarburants de 3ème génération sont un enjeu énergétique important [12].

Algues unicellulaires → Huile → Biodiesel

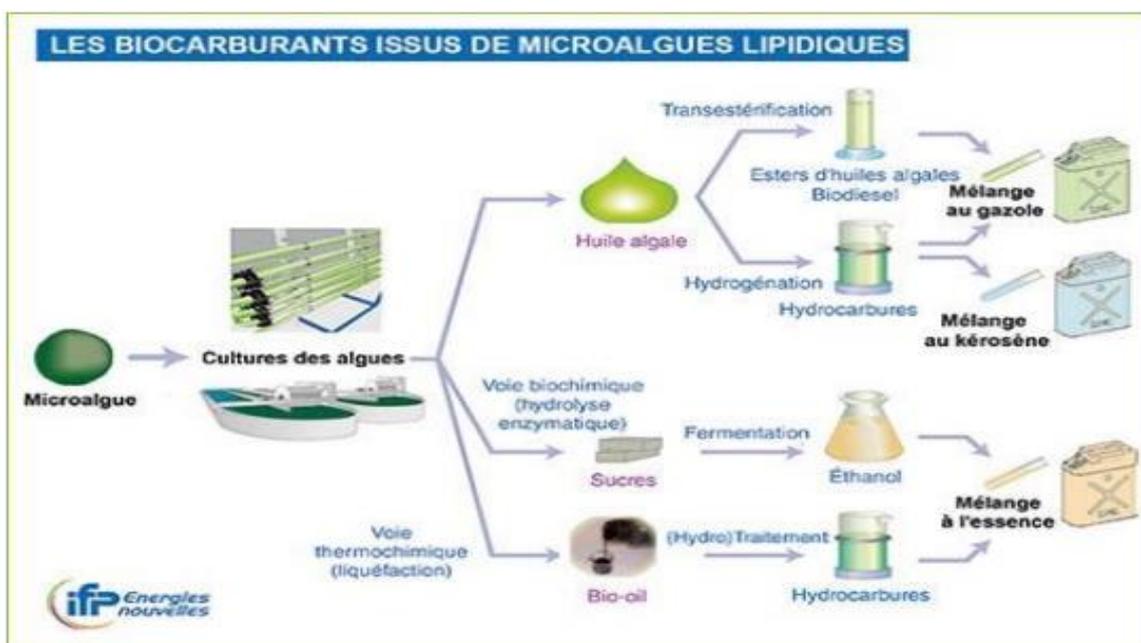


Figure I.5 : Biocarburants de troisième génération tirés des cultures d'algues (D'après IFP d'énergies renouvelables) [6].

I. 5. Procédés de fabrication des biocarburants

I. 5. 1. Procèdes de fabrication des biocarburants 1ère génération

Les biocarburants de première génération reposent sur l'utilisation des organes de réserve de culture qui stockent le sucre et l'amidon ou l'huile [13].

- **Biodiesel**

L'ester méthylique de l'huile végétale (EMHV) est obtenu par une transestérification de l'huile issue des plantes avec du méthanol. Ce procédé consiste à éliminer l'eau et les polluants par une filtration, puis mélanger le produit avec du méthanol et un catalyseur (hydroxyde de sodium ou de potassium). Dans les huiles, les triglycérides se recombinent en ester et en glycérol qui sont ensuite séparés et purifiés [14].

- **Ethanol**

Sa production passe par une fermentation d'un substrat riche en sucre par des levures. Il est produit à partir de plantes sucrières ; son processus de fabrication comporte une transformation des matières cellulosiques [14].

La fabrication de ce dernier à partir de plantes amylacées nécessite un broyage de la graine pour faciliter la liquéfaction de l'amidon. Cette technique est réalisée sous condition de haute températures et forte pression pour faire éclater la graine. Une saccharification est

nécessaire pour la transformation de l'amidon en sucre simple fermentescible. A l'aide des levures une fermentation est réalisée dans des conditions anaérobiques, à une température de 35°C et une concentration de 8-12% tout en suivant la quantité de glucose [14].

Enfin une distillation et déshydratation sont réalisées pour la séparation de l'éthanol et de solution alcoolique afin d'obtenir un alcool pur. Cela est résumé dans la (Figure I.6).

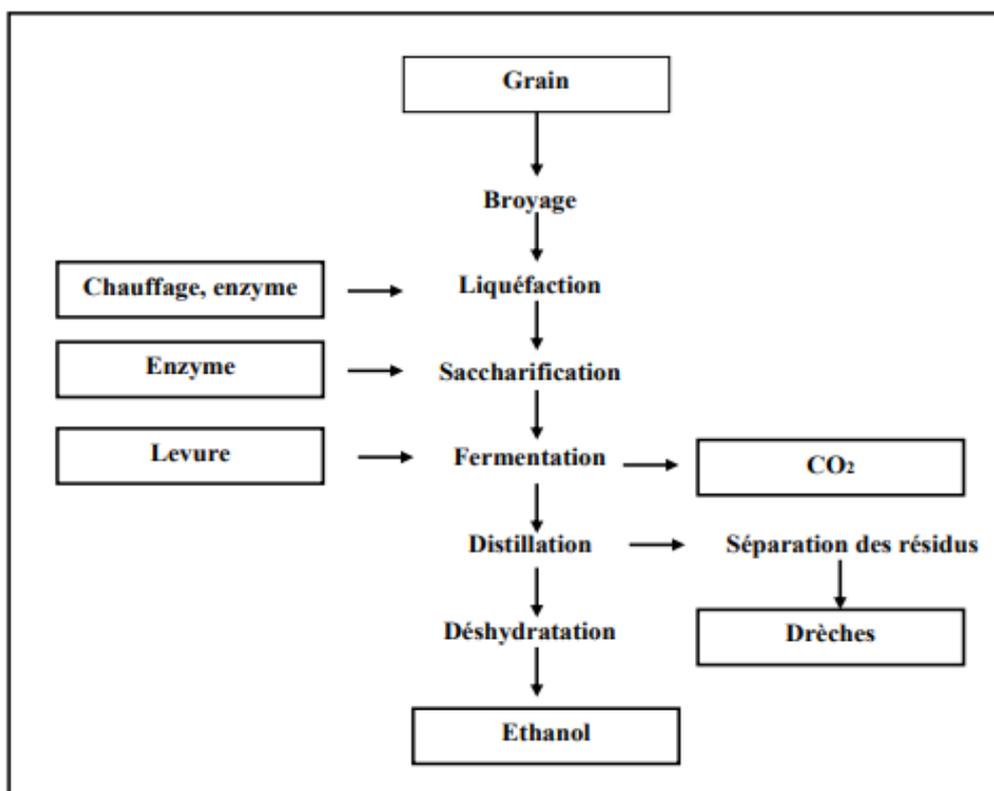


Figure I.6 : Principales étapes de production du bioéthanol [14].

I. 5. 2. Procédés de fabrication des biocarburants 2^{ème} génération

L'intérêt principal des biocarburants de 2^{ème} génération est d'exploiter la totalité de la plante et résidus agricoles et forestiers [16]. Il existe deux voies de productions (Figure I.7).

- **La voie biochimique**

C'est la transformation des composants de la biomasse à savoir la cellulose et l'hémicellulose en éthanol [17].

→ **Prétraitement** : C'est un traitement qui permet de modifier les propriétés physiques et physico-chimiques de la lignocellulose afin de la rendre accessible à l'hydrolyse [16].

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉ SUR LES BIOCARBURANTS

→ **Hydrolyse** : C'est une étape qui permet d'hydrolyser la cellulose en monomères fermentescibles (glucose). Elle est réalisée soit par une hydrolyse chimique catalysée par un acide ou bien par une hydrolyse enzymatique pour transformer les chaînes cellulosiques en sucres fermentescibles (glucose, cellulose) [16].

→ **Fermentation alcoolique** : C'est l'utilisation des levures généralement la levure *saccharomyces cerevisiae* pour la fermentation du glucose en éthanol [18].

• La voie thermochimique

Il s'agit de transformer la biomasse soit en huile par pyrolyse ou bien en un mélange riche en CO et H₂ (gaz de synthèse) par gazéification ; ce mélange sera ensuite transformé en carburant liquide [17].

→ **Pyrolyse** : C'est la conversion thermique des matières carbonées en absence de gaz de réaction pour obtenir trois phases valorisables sous forme solide (charbon), composé organique (huile de pyrolyse) et des produits gazeux [19].

→ **Gazéification** : Consiste à transformer la biomasse par l'action de la chaleur et en présence des réactifs oxydants (O₂, vapeur d'eau) [19].

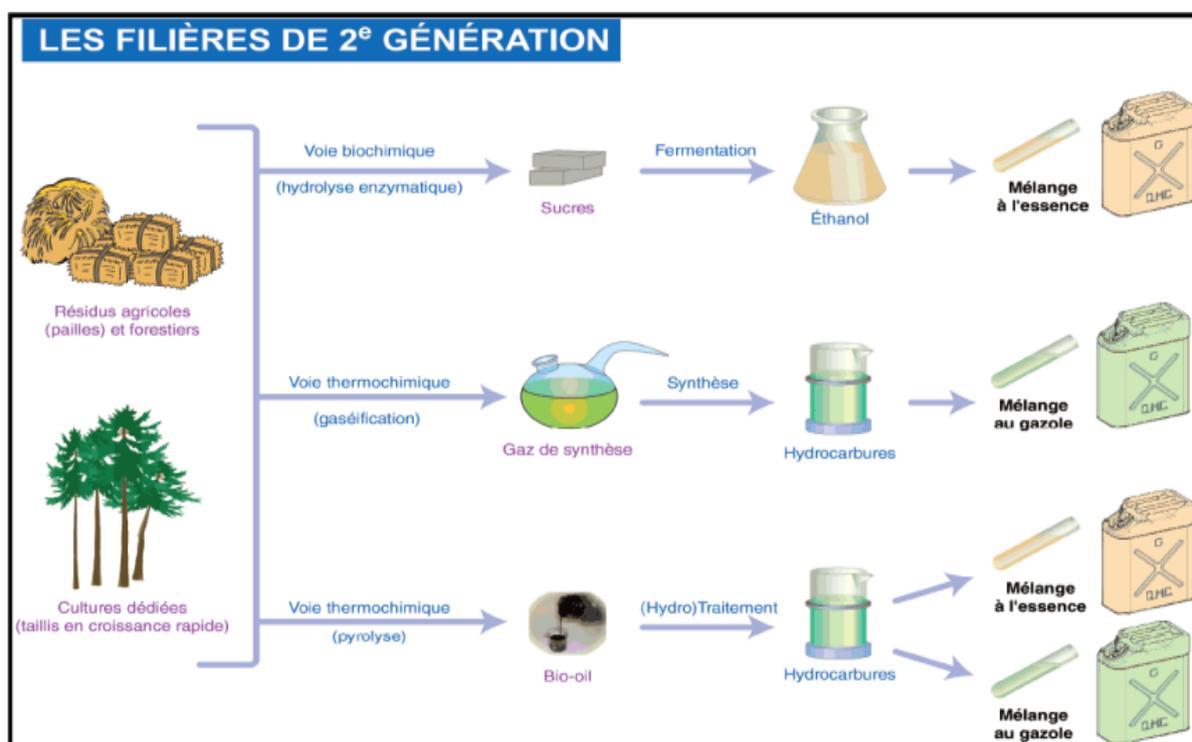


Figure I.7 : Filières de production des biocarburants de 2^{ème} génération [6].

I. 5. 3. Procédés de fabrication des biocarburants 3^{ème} génération

La production de ces biocarburants consiste en une trans-estérification pour le biodiesel ou en une fermentation en bioéthanol pour les micro- algues qui contiennent des sucres (Figure I.8). Les micro- algues peuvent aussi être méthanisées pour produire de biogaz. Les biocarburants de troisième génération ne sont encore qu'au stade de la recherche et de projets pilotes [16].

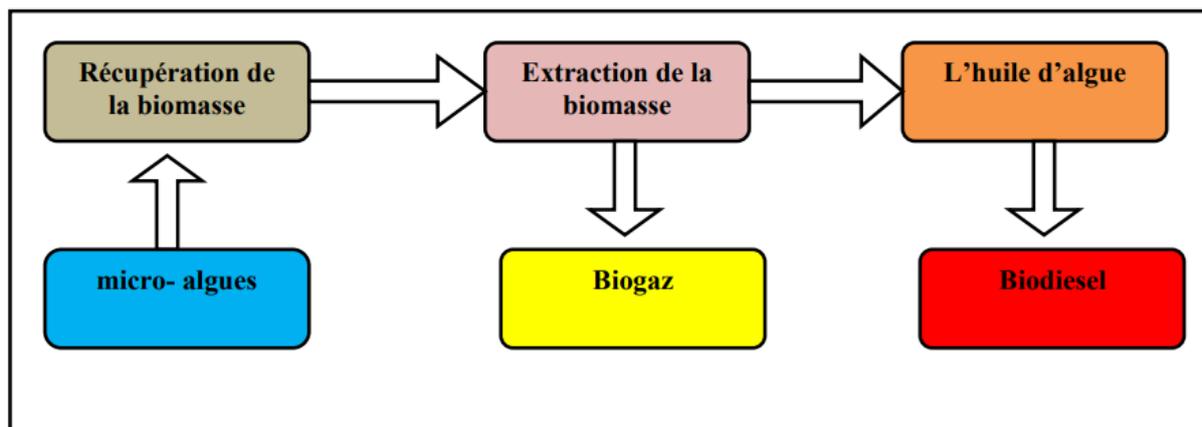


Figure I.8 : Schéma de production des biocarburants de 3^{ème} génération [16].

I. 6. Conséquences sur l'environnement de la substitution par le biodiesel

De nombreuses études ont été réalisées sur les effets environnementaux qu'aurait la substitution des biocarburants, en particulier le biodiesel, aux combustibles fossiles. Les conséquences seraient de plusieurs types : effets sur les émissions de polluants et de gaz à effet de serre, sur les flux de déchets et sur les ressources utilisées pour cultiver les produits entrant dans la composition des biocarburants [50].

Ce sont sans doute les effets sur les émissions de polluants atmosphériques qui ont été étudiés de la façon la plus approfondie. Cependant, les résultats diffèrent d'une étude à l'autre, en fonction semble-t-il du nombre de variables, de la qualité des carburants comparés, du moteur utilisé lors de l'essai et des conditions atmosphériques (voir par exemple National Traffic Safety and Environment Laboratory, 2004). Le tableau I.1, fourni uniquement à titre d'exemple, indique les variations des émissions de polluants atmosphériques, pour l'ensemble du cycle de vie, qui résultent du remplacement à 100 % du gazole à basse teneur en soufre (de

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉ SUR LES BIOCARBURANTS

qualités diverses) par du biodiesel, compte tenu des différences d'efficacité énergétique. Les émissions indiquées proviennent essentiellement du transport, de l'entreposage et d'une combustion incomplète du biodiesel. Les baisses observées diffèrent légèrement selon le type de biodiesel et la qualité du gazole qui sont comparés, mais on peut tirer deux conclusions générales : les émissions de monoxyde de carbone, de carbone organique volatile et de particules baissent avec du biodiesel, alors que les émissions d'oxydes d'azote augmentent (jusqu'à 30 % si l'on compare du biodiesel de colza à du gazole à basse teneur en soufre). Comme le biodiesel (quelle qu'en soit l'origine) ne contient que des traces de soufre, les émissions de dioxyde de soufre (SO₂) sont elles aussi fortement réduites. En raison de la plus basse teneur en soufre du biodiesel et de ses autres avantages, notamment de son plus grand pouvoir lubrifiant, les moteurs qui l'utilisent fonctionnent plus longtemps [50].

Tableau I.1 : Variation en pourcentage des émissions de polluants atmosphériques pour l'ensemble du cycle de vie (en g/km) du biodiesel « 100 % bio » par rapport au pétrodiesel (gazole¹) [50].

| Type de gazole servant à la comparaison, polluant | Biodiesel de colza | Biodiesel de suif | Biodiesel de déchets d'huile de cuisson usagée | Gazole à basse teneur en soufre (BTS) | Gazole à très basse teneur en soufre (TBTS) | Gazole à ultra basse teneur en soufre (UBTS) |
|---|--------------------|-------------------|--|---------------------------------------|---|--|
| Comparaison avec BTS | | | | | | |
| Monoxyde de carbone (CO) | -27 | -37 | -47 | / | - | -2 |
| Oxyde d'azote (NO _x) | +6 | -5 | -5 | / | -9 | +18 |
| Carbone organique volatile (COV) | +32 | +35 | -50 | / | -8 | +13 |
| Particules (PM) | -32 | -33 | -39 | / | -20 | +24 |
| Comparaison avec TBTS | | | | | | |
| Monoxyde de carbone (CO) | -27 | -37 | -47 | + | / | -1 |
| Oxyde d'azote (NO _x) | +17 | -15 | +4 | +10 | / | +10 |
| Carbone organique volatile (COV) | -26 | +29 | -45 | +9 | / | -5 |
| Particules (PM) | -15 | -16 | -23 | +25 | / | -5 |
| Comparaison avec UBTS | | | | | | |

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉ SUR LES BIOCARBURANTS

| | | | | | | |
|----------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|---|
| Monoxyde de carbone (CO) | -26 | -36 | -46 | +2 | +1 | / |
| Oxyde d'azote (NOx) | +30 | -28 | +16 | +22 | +11 | / |
| Carbone organique volatile (COV) | -22 | +26 | -42 | +15 | +5 | / |
| Particules (PM) | -11 | -12 | -20 | +31 | +5 | / |

D'après des mesures réalisées sur un camion non articulé (camion porteur).

Chapitre II : Généralités sur les Huiles végétales

II. 1. Définition

Est une huile végétale pure de graines de colza, de moutarde, de tournesol, par exemple. En principe, la plupart des huiles disponibles dans tous les supermarchés peuvent être utilisées. L'HVB présente simplement des performances de carburant optimales pour les moteurs diesel modifié [22].

Les huiles végétales sont des triglycérides, soit des composés constitués de glycérine (alcool trivalent) et de trois acides gras liés. La glycérine est responsable de la viscosité. A 40 °C, l'huile végétale est presque dix fois plus épaisse que l'huile diesel [24].

II. 2. Les différentes sources d'huile

En principe, toute source de corps gras peut être utilisée pour préparer du biodiesel. Cependant, certaines sources sont privilégiées plus que d'autres selon les pays. Ainsi, aux Etats-Unis, les fabricants utilisent l'huile de soja. Ils sont les plus grands producteurs de l'huile de soja devant le Brésil. Les brésiliens, quant à eux, utilisent différentes sources d'huile en raison de la biodiversité du pays. Par exemple dans le nord du pays c'est surtout l'huile de palme et de soja alors que le centre-ouest, c'est l'huile de soja, de coton, de ricin, et de tournesol. En France, les producteurs utilisent principalement l'huile de colza [23].

- **Huile végétales fluides** : huile de colza, de maïs, de tournesol de soja d'olive.
- **Huiles végétales concrètes (graisse)** : coprah (provenant de la noix de coco), huile de palme [34].

II. 3. Composition des huiles végétales

Les corps gras d'origine végétale sont essentiellement des glycérides (98-99 %), appelées fractions saponifiables. Une fraction quantitativement mineure, appelée fraction insaponifiable, est également présente dans ces corps gras. D'autres composés, n'appartenant pas à ces deux catégories, peuvent y être présents avec de faibles proportions : les phospholipides, les cires, les chlorophylles, les caroténoïdes et les produits d'altération, issus de la dégradation des triglycérides durant le stockage [26].

II. 3. 1. Composition des huiles de tournesol classique

L'huile extraite du tournesol classique est principalement composée par des triglycérides (98 - 99%), dont les teneurs en acides gras sont présentées dans (le tableau II.1).

Les composés mineurs et leur teneur sont détaillés dans (le tableau II.2).

Tableau II.1 : Composition en acide gras des huiles de tournesol classique

| Acide gras | Teneur totale (%) |
|-------------------|----------------------------|
| C16:0 | 4 |
| C18:0 | 5 |
| C18:1 | 29.3 |
| C18:2 | 58.3 |
| autres | 1 (C20:0, 0.3; C22:0, 0.7) |
| réf | [27] |

Tableau II.2 : Teneur en composé mineur des huiles de tournesol

| Composés | Teneur totale dans les huiles |
|---|--------------------------------------|
| Phospholipides (mg/100 g) | 1500 |
| Composition : (% de totaux phospholipides) | |
| A- Phosphatidylcholines | 49 |
| B- Phosphatidylethanolamines | 21 |
| C- Phosphatidylinositols | 28 |
| D- Acides phosphatiques | 2 |
| Autre | / |
| réf | [28] |

II. 3. 2. Composition des huiles de tournesol oléique

Trois principales variétés de tournesol oléique sont décrites dans la littérature : la variété de tournesol demi-oléique, appelée *NuSun* [29], les variétés riches en oléique, et les nouvelles variétés très riches en oléique (90+). La composition de ces huiles en acide gras est donnée dans le tableau II.3 et leur structure chimique dans le tableau II.4.

Tableau II.3 : La composition des huiles oléique en acide gras

| Acides gras | Riche oléique | Très riches en oléique | <i>NuSun</i> |
|--------------|-------------------|------------------------|--------------|
| | Teneur totale (%) | | |
| C16:0 | 6 | 2.76-4.10 | < 4-5 |
| C18:0 | 4 | 2.09-3.16 | 3-4 |
| C18:1 | 83 | 91.3-93.9 | 60-65 |
| C18:2 | 5 | 0.98-3.25 | 25-30 |
| C18:3 | < 1 | 0.07-0.15 | < 1 |
| Autre | / | 0.06-0.21 | / |
| réf | [30] | [31] | [30] |

Tableau II.4 : acides gras saturés et insaturés retrouvés à l'état naturel

| Acide gras symbole (nomenclature normalisée) | Structure chimique | Masse moléculaire (g/mol) | Nom commun de l'acide |
|--|--|---------------------------|----------------------------|
| C16:0 (saturé) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ | 256.42 | Acide palmitique |
| C18:0 (saturé) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ | 284.47 | Acide stéarique |
| C18 :1 (9) (monoinsaturé) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ | 282.44 | Acide oléique |
| C18 :2 (9,12) (polyinsaturé) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ | 280.43 | Acide linoléique |
| C18 :3 (9,12 ,15) (polyinsaturé) | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ | 278.41 | Acide α -linoléique |
| réf | [32] | / | [32] |

II. 3. 3. La fraction saponifiable

La fraction saponifiable d'une huile végétale représente un pourcentage massique de 98 à 99 % comme nous pouvons le voir dans (**la figure II.1**) elle contient :

- **Les glycérides**
 - Les triglycérides
 - Les di-glycérides
 - Les mono-glycérides...
- **Les acides gras**
 - Les acides gras saturés
 - Les acides gras mono-insaturés
 - Les acides gras polyinsaturés
- **Les phospholipides**

II. 3. 4. La fraction insaponifiable

La fraction insaponifiable d'un corps gras correspond à l'ensemble de ses constituants qui, après hydrolyse basique (saponification), sont très peu soluble dans l'eau et solubles dans les solvants organiques. Généralement, la fraction insaponifiable des huiles contient des molécules de haut poids moléculaire, non volatils, possédant une solubilité faible dans les solvants aqueux. Aussi, son analyse par chromatographie en phase gazeuse nécessite une température assez élevée jusqu'à 300 °C, en plus de sa dérivation [33].

La fraction insaponifiable représente en moyenne 1 % à 2% des constituants totaux de l'huile végétale (Figure II.1).

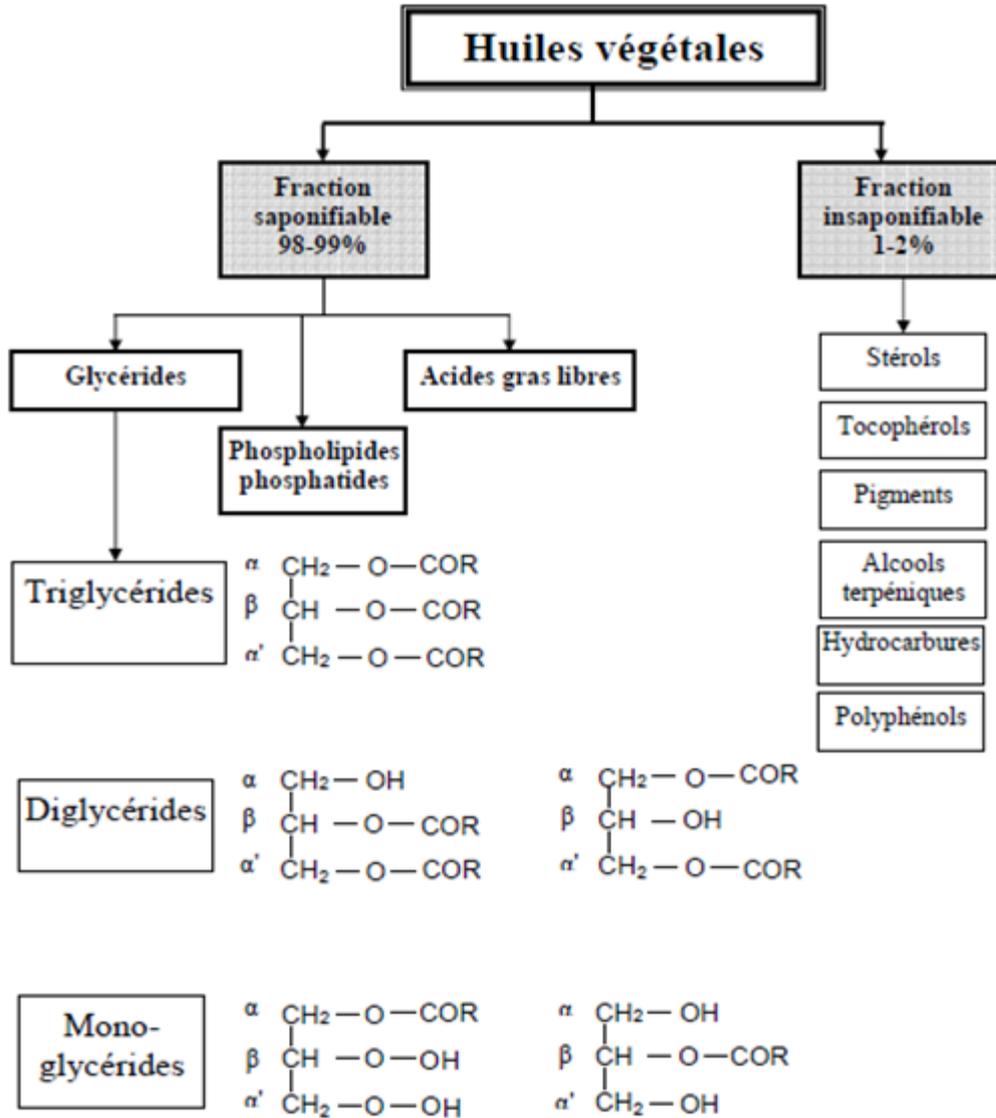


Figure II.1 : Diagramme représentant la composition de l'huile végétal [26].

II. 4. Paramètres physico-chimique des huiles végétales

II. 4. 1. Paramètres physiques

- **La densité :**

La densité est le rapport de masse d'un certain volume d'huile par la masse du même volume d'eau distillée .Elle doit être toujours inférieure à 1 [35].

- **La viscosité :**

El La viscosité est définie comme la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière. Elle varie en fonction de la température. La viscosité cinématique est déterminée en mesurant, à une température donnée, la durée de

l'écoulement d'un volume connu de liquide à travers un appareil comportant un orifice (tube calibré ou capillaire) de dimension normalisé. Unités : mm²/s. [36].

- **Masse volumique :**

La masse volumique des huiles végétales est supérieure à celle du gazole (environ 10%). Mais cela n'a que peu d'effet sur le comportement du moteur ou du brûleur. Toutefois, le réglage du débit de carburant devra s'effectuer en prenant en compte cette différence de masse volumique et le fait de sa variation avec la température [37].

- **Pouvoir calorifique :**

Le pouvoir calorifique d'un combustible représente la quantité d'énergie dégagée par unité de masse ou de volume du produit, lors de la réaction chimique de combustion complète conduisant à la formation de CO₂ et d'H₂O. La distinction entre le pouvoir calorifique supérieur PCS et le pouvoir calorifique inférieur PCI, dans le PCS, la fumée du combustible contient l'eau (de combustion, et l'humidité) à l'état liquide, dans le PCI, la fumée du combustible contient toute cette eau à l'état vapeur [38].

- **Indice de réfraction (IR) :**

C'est le rapport entre le sinus des angles d'incidence et de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée, passant de l'air dans l'huile maintenue à une température constante. La longueur d'onde choisie pour les appareils dédiés à cette mesure est celle de la moyenne des raies D du sodium ($\lambda_1 = 588,995$ nm et $\lambda_2 = 589,592$ nm). Pour les liquides, le réfractomètre le plus utilisé est le réfractomètre d'Abbe [38].

II. 4. 2. Paramètres chimiques

- **L'indice d'iode (II) :**

Dans toute l'analyse des graisses, c'est l'indice d'iode qui représente la constante la plus utile, exprime le degré d'insaturation d'un corps gras [39], permet de porter un premier jugement sur l'aptitude à la combustion de l'huile : plus l'indice est élevé, plus la combustion peut poser des problèmes [40].

Cet indice mesure globalement le degré d'insaturation d'une matière grasse en déterminant le nombre de grammes d'iode se fixant sur les doubles liaisons présentes dans 100g de lipides. Les matières grasses animales très saturées, ont des indices d'iode de l'ordre de 45, dans les huiles végétales, cette valeur atteint 150 [41].

- **L'indice d'acide (IA) :**

L'Indice d'Acide (IA) correspond au nombre de milligrammes d'hydroxyde de potassium (potasse) nécessaire à la neutralisation des acides gras libres présents dans 1 g de corps gras. L'huile utilisée étant raffinée, l'indice d'acide doit être inférieur à 1 [45].

La mesure de la quantité d'acides gras libres d'un corps gras constitue l'un des meilleurs moyens de la détermination de son altération par hydrolyse [42].

- **Indice de saponification (IS) :**

L'indice de saponification correspond au nombre de milligrammes de potasse nécessaires pour saponifier les acides gras contenus dans un gramme de matière grasse. Cette valeur est d'autant plus élevée que les acides gras sont de faible poids moléculaire [41].

II. 5. Les différentes utilisations des huiles végétales

Les huiles végétales peuvent être de multiples usages : alimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques et énergétique [43].

II. 6. Les différentes huiles commercialisées en Algérie et leur composition

Il existe sur le marché algérien différentes marques d'huiles végétales alimentaires, qu'elles soient pures (huile de soja et tournesol) ou mélangées, celles-ci sont utilisées pour l'assaisonnement, la cuisson ou la friture [44].



Figure II.2 : Différentes huiles commercialisées en Algérie [44]

Tableau II.5 : La composition des différentes huiles végétales alimentaire commercialisée en Algérie [44].

| Marque | Nature de l'huile |
|----------------|---------------------|
| Huile ELIO | 100% Soja |
| Huile FLEURIAL | 100% Tournesol |
| Huile AFIA | 95% Soja, 5% maïs |
| Huile HUILOR | 100% Soja |
| Huile BONAL | 100% Soja |
| Huiles SAFIA | 100% Soja |
| Huile LYNOR | 90% Soja, 10% Palme |
| Huile LABELLE | 100% Soja |

Chapitre III : Le biodiesel et les modes de chauffage

III. 1. Le biodiesel

III. 1. 1. Historique

Lors de l'exposition universelle de Paris en 1900, l'un des cinq moteurs diesel exposés fonctionnait à base d'huile d'arachide [46], et ce fut la première utilisation avérée d'une huile végétale en guise de gazole. Le gouvernement français de l'époque s'intéressait d'ores et déjà à une source d'énergie locale pour ses colonies africaines, comme l'affirmait Rudolf Diesel (1858 – 1913), l'inventeur du moteur qui porte son nom, dans certains de ses écrits. L'idée répandue selon laquelle Diesel avait inventé « son » moteur spécialement pour l'utilisation des huiles végétales en guise de carburant est donc fautive. L'objectif principal de Diesel était de développer un moteur plus efficace, tel qu'il l'avait annoncé dans le premier chapitre de son livre de 1913, intitulé *Die Entstehung des Diesel Motors* (Emergence du moteur Diesel). En revanche, Diesel a mené des expériences ultérieures en utilisant les huiles végétales en guise de carburant [47].

De nos jours, avec un objectif environnemental, ces huiles reviennent à gagner de l'importance principalement sous forme de biodiesel [48]. Le terme biodiesel était probablement utilisé d'abord vers 1984. La production commerciale de biodiesel a commencé au début des années 90 et la première norme pour le biodiesel a été publiée en 2001, l'ASTM D6751 [49].

III. 1. 2. Définition

Le biodiesel est défini par l'Organisation mondiale des douanes (OMD) comme un « mélange de mono alkyl esters d'acides gras à longue chaîne [C16-18] dérivés d'huiles végétales ou de graisses animales, constituant un carburant domestique renouvelable pour moteurs diesel et répondant à la spécification de la norme ASTM D 6751 »¹. Il peut être utilisé dans des moteurs standards à allumage par compression (moteurs diesel) sans modification ou après des modifications minimales. Il est biodégradable, non toxique, exempt de soufre, d'hydrocarbures aromatiques (comme le benzène, produit cancérigène), et émet lors de la combustion beaucoup moins de particules que le gazole.

Il est possible de produire du biodiesel à partir de presque toutes les huiles ou matières grasses naturelles. La plus grande partie de la production mondiale de biodiesel provient actuellement d'huiles végétales, essentiellement de colza et de soja. Les autres plantes

oléagineuses utilisées pour produire du biodiesel sont le ricin, la noix de coco, le jojoba, le palmier à huile (*Elaeis guineensis*), le jatropha (*Jatropha curcus L.*) et le tournesol — pour la plupart cultivés essentiellement dans des pays en développement. Le biodiesel peut aussi être produit à partir d'huiles de cuisson usagées, d'huile de poisson, et de suif (graisse animale).

La transformation des huiles et des graisses en biodiesel fait intervenir un procédé chimique relativement simple qui utilise des technologies bien connues. Les huiles végétales et les matières grasses animales sont constituées essentiellement de triglycérides, qui sont des esters d'acides gras de glycérine. Sans transformation, ils sont extrêmement visqueux et tendent à laisser des résines — propriétés indésirables pour un carburant. Le procédé le plus courant pour raffiner les huiles végétales, la transestérification en catalyse basique, consiste à extraire la glycérine des acides gras à l'aide d'un catalyseur comme le sodium ou l'hydroxyde de potassium et de la remplacer par un alcool anhydre, en général du méthanol. Le produit brut obtenu est alors centrifugé et lavé à l'eau pour éliminer ses impuretés. On obtient de l'ester méthylique ou éthylique (biodiesel), ainsi que, en plus petite quantité, du glycérol (SH 2905.45), sous-produit intéressant qui entre dans la composition de savons, de cosmétiques et de nombreux autres produits.

En termes généraux, le biodiesel peut être défini comme un carburant renouvelable domestique pour les moteurs diesel dérivé d'huiles naturelles comme l'huile de soja qui répond aux spécifications de la norme ASTM D 6751. En termes techniques (ASTM D 6751) le biodiesel est un carburant du moteur diesel copossède mono alkyles d'acides gras à longue chaîne dérivée d'huiles végétales ou de graisses animales, désignées B100 et répondant aux exigences de la norme ASTM D 6751. Le biodiesel possède un certain nombre de caractéristiques prometteuses, notamment la réduction des émissions de gaz d'échappement [51].

III. 1. 3. Considérations environnementales

Ce qui rend le biodiesel intéressant, c'est sa réduction éventuelle, jusqu'à 80%, des Gaz à Effet de Serre (GES) émis durant la phase production /traitement de son cycle de vie en comparaison avec les émissions produites par le pétro-diesel.

Egalement, on signale que les émissions provenant de combustion du biodiesel sont moins dangereuses pour la santé humaine. On constate une baisse qui atteint jusqu'à 100% d'anhydride sulfureux (dioxyde de soufre), 48% de monoxyde de carbone, 47% de matières particulaire, 67% des hydrocarbures imbrulés et jusqu'à 90% mutagénicité [52].

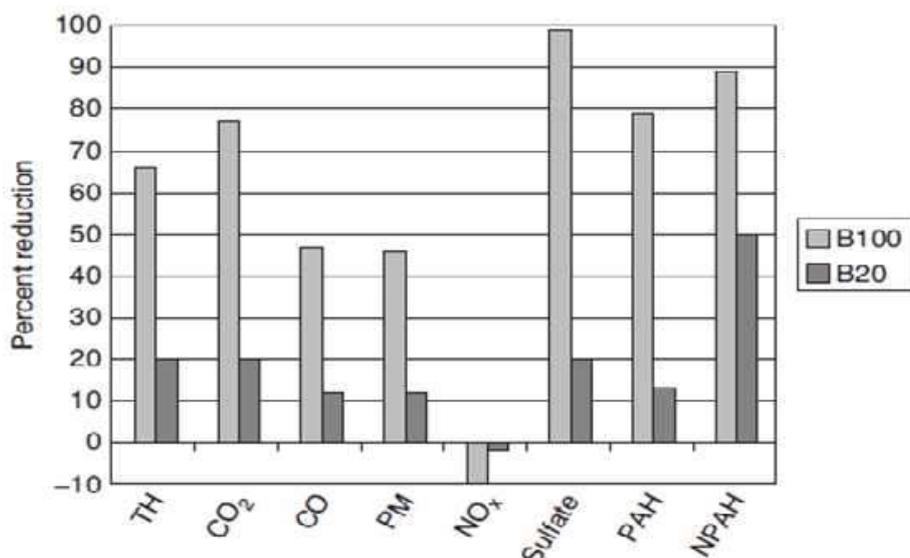


Figure III.1 : Pourcentage de réduction de l'émission de polluants du diesel et le mélange de 20% du Biodiesel avec 80% de diesel (B20) [53].

[TH : hydrocarbures totaux, CO₂ : gaz carbonique, CO : monoxyde de carbone, PM : matières particulaires, NO_x : oxydes d'azote, PAH : hydrocarbures aromatique polycycliques, NPAH : nitrates d'hydrocarbures aromatique polycycliques].

On pourrait dire que la réduction du dioxyde de carbone à 78% revêt une importance majeure, puisqu'il est le principal gaz à effet de serre dans les modèles climatiques. Il a été démontré que le biodiesel possède une plus haute biodégradabilité par rapport au carburant diesel à basse teneur en soufre. Ils ont aussi prouvé que l'ajout du biodiesel au carburant diesel favorise de la biodégradabilité de ces carburants, et rend ce mélange plus attrayant pour l'environnement [53].

III. 1. 4. Procédés de fabrication des ester méthyle acide gras EMAG

Les EMAG sont préparés soit par estérification directe des acides gras dérivés de l'huile végétale ou par transestérification indirecte de l'huile végétale. Ces deux réactions se font en présence d'un alcool en générale le méthanol ou bien l'éthanol. La transestérification nécessite une huile raffinée ayant subi les étapes de démulagination⁴, raffinage alcalin, neutralisation, décoloration et désodorisation alors que l'estérification n'exige que la démulagination [15].

III. 1. 4. 1. Estérification

Pour le procédé d'estérification, l'huile végétale doit préalablement être hydrolysée pour obtenir du glycérol et un mélange d'acides gras. Une distillation fractionnée est ensuite

réalisée afin de séparer les acides gras pour les rendre le plus pur possible [9,7]. Les réactions d'hydrolyse et d'estérification sont présentées respectivement dans les figures III.2 et III.3 :

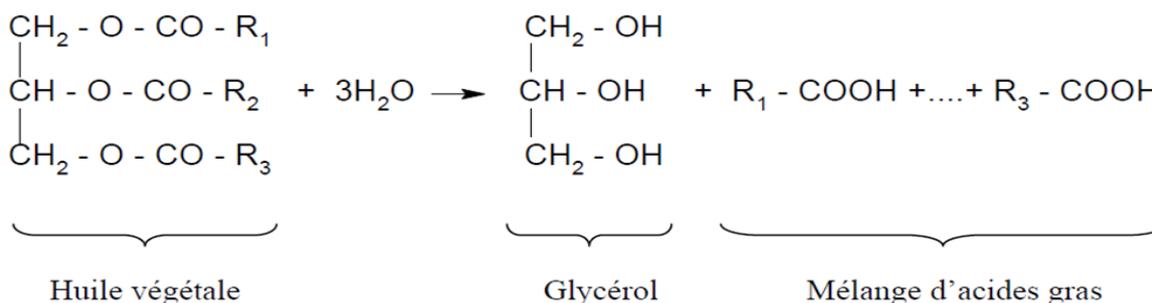


Figure III.2 : Réaction d'hydrolyse d'une huile végétale.

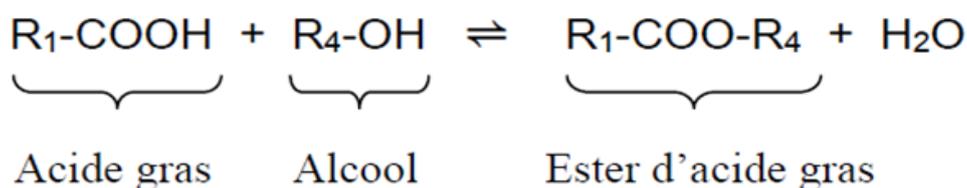


Figure III.3 : Réaction d'estérification d'un acide gras.

La réaction se réalise en présence d'un catalyseur acide tel que l'acide sulfurique. Comme il s'agit d'une réaction réversible, l'eau doit être continuellement enlevé pour obtenir un haut rendement en ester.

III. 1. 4. 2. Transestérification

La transestérification des huiles végétales est l'une des voies d'obtention des EMAG. Le produit de la réaction est un mélange d'esters qui va dépendre de la composition en acide gras de l'huile végétale de départ. La transestérification est la réaction d'un ester (triglycéride) avec un alcool en présence d'un catalyseur alcalin (p. ex. hydroxyde de sodium, méthylate de sodium), comme le montre l'équilibre présenté à la figure III.4 :

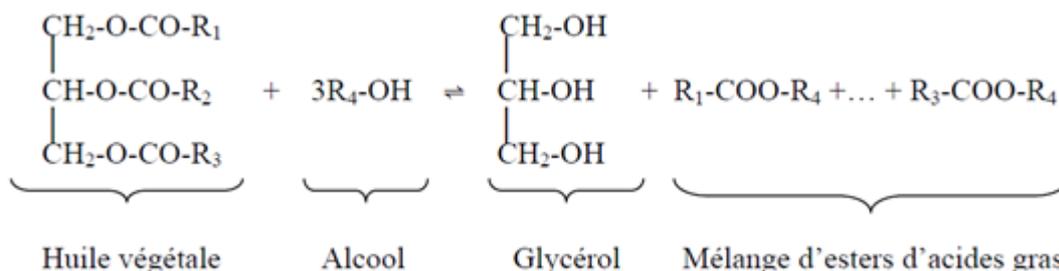


Figure III.4 : Réaction de transestérification d'une huile végétale.

La réaction de transestérification est appelée communément méthanolyse lorsque l'alcool employé est le méthanol. Il s'agit d'une réaction réversible. Afin de la déplacer vers la formation des EMAG, il est nécessaire d'utiliser un excès d'alcool ou d'enlever l'un des produits du mélange réactionnel. Le taux de conversion est fortement influencé par la température à laquelle la réaction a lieu [9,7].

La transestérification des huiles végétales peut se faire par lot ou en continu. Dans le premier cas, la réaction a lieu à la pression atmosphérique et à une température située entre 60 et 70 °C. Le procédé en continu convient mieux à de grandes unités de production. Dans ce cas, la réaction peut se faire à température et pression élevées ou à la pression atmosphérique et à une température légèrement élevée [2].

a) Mécanisme de la réaction :

La réaction de transestérification se fait en trois étapes successives [25] :

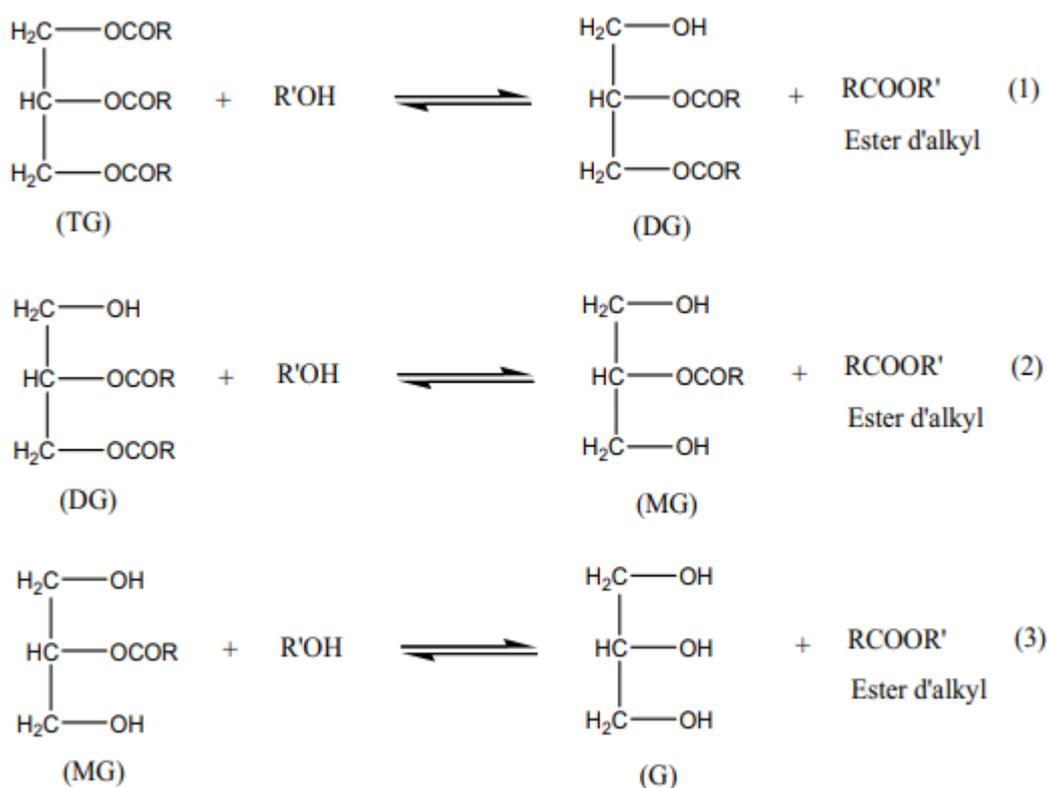


Figure III.5 : Réactions successives de la transestérification.

La réaction de transestérification est chimiquement équilibrée. Les étapes (1) et (2) sont rapides car les fonctions esters primaires sont transestérifiées en premier, l'étape (3) est plus lente [25].

En catalyse basique, le mécanisme est le suivant:

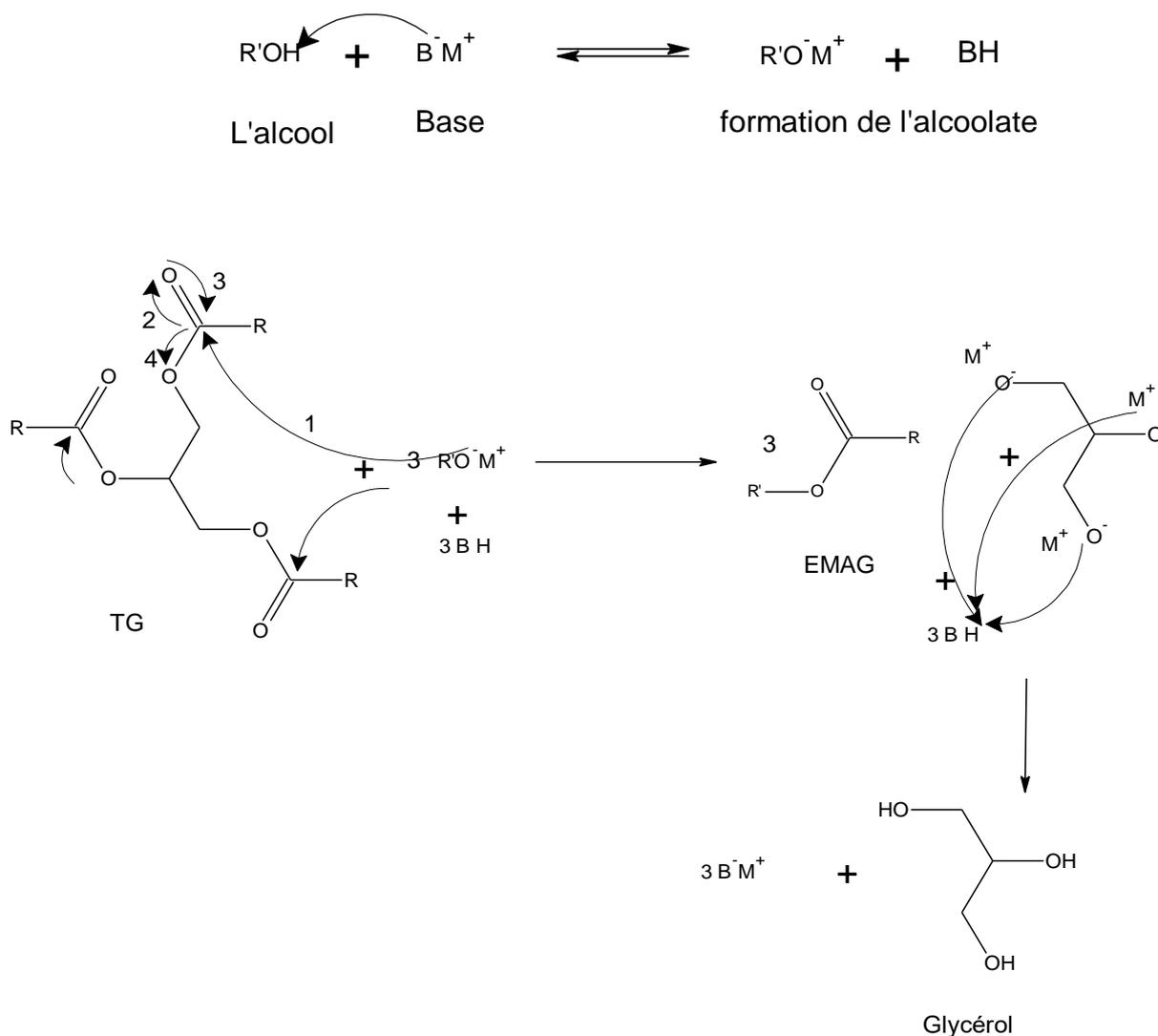


Figure III.6 : Mécanisme de la réaction de trans-estérification des triglycérides par un alcool catalyse basique.

Il consiste d'abord en une attaque nucléophile du carbonyle (du triglycéride) par l'anion alcoolate. Puis, départ nucléofuge lors du rabattement du doublet de l'oxygène (phase d'élimination). L'alcoolate est régénéré dès l'apparition d'une fonction alcoolate du glycérol. Avec le NaOH, le KOH, le K_2CO_3 ou d'autres catalyseurs similaires, l'alcoxyde formé est souvent identifié comme l'espèce catalytique [25].

La troisième réaction (mono donne l'ester) semble être l'étape déterminante de la réaction car les monoglycérides sont des intermédiaires plus stables que les diglycérides [25].

III. 1. 4. 3. Paramètres importants de la réaction de transestérification des huiles

La transestérification des huiles végétales a été largement étudiée en milieu homogène par Bradshaw, Freedman, Schwab et Hanna etc. Ces études expliquent que cette réaction est

influencée fortement par la nature du catalyseur (acide ou basique), la nature de l'alcool et de l'huile, le rapport molaire alcool/triglycérides, la température, la présence des acides libres et d'eau, la vitesse de l'agitation et le temps de la réaction [25].

III. 2. Modes de synthèse en chimie organique

III. 2. 1. Introduction

Les réactions en chimie organique nécessitent des niveaux thermiques élevés et /ou des longs temps de réaction, les réactions menant à des produits se décomposant par séjour à haute température, d'où une diminution des rendements. Il n'est pas possible d'opérer à des températures trop élevées sans risquer de dégrader les espèces chimiques du mélange.

Il est utile de travailler à des températures fixes et connues. Ceci est possible tout simplement grâce à l'utilisation d'un mode de chauffage bien défini.

III. 2. 2. Méthode conventionnelle le chauffage thermique

Le chauffage thermique à l'aide d'une plaque chauffante ou un bec benzène à reflux permet de réaliser une réaction chimique à la température d'ébullition du mélange réactionnel, ce qui la rend plus rapide. C'est un chauffage externe. En effet par chauffage, on maintient le mélange à ébullition et on condense les vapeurs grâce à un réfrigérant ascendant. Le liquide résultant retourne ainsi dans le ballon, évitant toute perte de matière.

Le reflux empêche la perte de réactif ou de produit par évaporation. Dans le vase à réaction (souvent un ballon ou un erlenmeyer), du fait de l'augmentation de la température certaines espèces chimiques s'évaporent. Ces espèces chimiques montent alors dans le réfrigérant à boules. De l'eau froide s'écoule en permanence dans ce réfrigérant, au contact des parois les gaz refroidissent et se condensent sous formes de gouttelettes sur les parois du réfrigérant et finissent par retomber dans le vase.

III. 2. 3. Méthodes non conventionnelles

La chimie verte, représente aujourd'hui un enjeu important pour l'industrie chimique ces dernières années avec l'arrivée sur le marché d'appareillages spécifiquement adaptés pour la synthèse. Cette nouvelle procédure qui est basée sur des techniques de chauffage différentes ou dite non conventionnelles est adoptée par les chimistes à cause de ses avantages sur les réactions effectuées par chauffage conventionnelle thermique, en effet le chauffage

conventionnel nécessitent de l'énergie, de solvant qui est plus ou moins toxique, temps de réaction élevé.

De ce fait le développement dans ce domaine a permis l'obtention des nouvelles méthodes économiques, efficaces (sélective), plus rapides, propres et qui diminuent le risque de la toxicité par les solvants organiques en aboutissant très souvent à des rendements plus élevés que ceux de la méthode de chauffage traditionnel (le chauffage thermique). On trouve les micro-ondes et la sonochimie.

III. 2. 3. 1. Le four à micro-ondes

Un four à micro-ondes est un appareil électroménager utilisé principalement pour le chauffage rapide d'aliments destinés à la consommation humaine ou animale, par agitation des molécules d'eau qu'ils contiennent sous l'effet d'une radiation micro-onde. Il est généralement constitué d'une enceinte formée d'une cuve métallique appelée cavité et d'une porte. Le magnétron ou générateur d'ondes ultracourtes est enfermé dans un carter. Le courant électrique alimente le magnétron qui émet des ondes électromagnétiques [55].

Dans certains modèles un brasseur d'ondes participe à la répartition de l'énergie électromagnétique. Dans d'autres modèles un plateau tournant permet également cette répartition. A l'extérieur, les commandes se composent d'une touche de mise en marche, d'une minuterie et d'un dispositif de sélection de la puissance désiré [56].

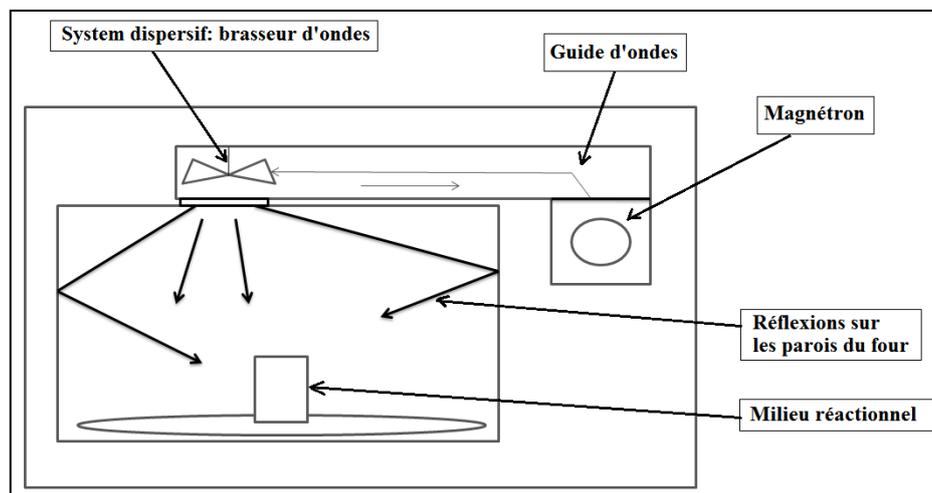


Figure III.7 : Schéma de principe d'un four à micro-ondes domestique.

a) Les micro-ondes :

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques composées d'un champ électrique et d'un champ magnétique sinusoïdaux à haute fréquence, elles se trouvent dans la même

bande que les ondes radar, entre les ondes radios (108 Hz) et les l'infrarouge (1012 Hz). Elles se situent dans le spectre électromagnétique dans les hyperfréquences allant de 300MHz à 300 GHz ce qui correspond à des longueurs d'onde d'1 m à 1 mm [57-58-59-60].

b) Interaction micro-ondes matière :

La pénétration des ondes à l'intérieur des aliments diffère en fonction de ce dernier à savoir sa concentration et sa composition. Quand un aliment est soumis à une radiation micro-ondes il a tendance à rejeter une partie de l'onde et à emmagasiner l'autre. La partie absorbée est appelée énergie calorifique et c'est grâce à elle que l'aliment chauffe. La partie rejetée est appelée l'onde réfléchi.

Il faut savoir que les molécules polaires ont des orientations aléatoires quand elles ne sont sujettes à aucune contrainte autre que la simple agitation thermique (le mouvement brownien), ces matériaux ont la propriété de s'orienter lorsqu'ils sont soumis à des champs électriques. C'est le phénomène de la polarisation dipolaire [55].

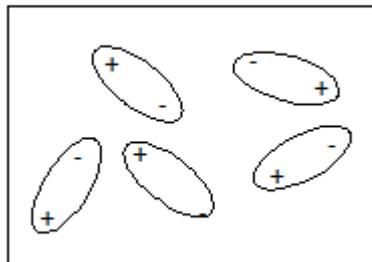


Figure III.8 : L'orientation des dipôles sans influence d'un courant électrique.

Si les molécules polaires sont soumises à un champ électrique continu, il y a orientation des dipôles dans le sens du champ électrique.

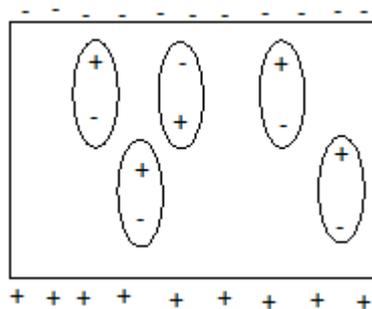


Figure III.9 : L'orientation des dipôles sous un courant électrique continue E.

Si le champ est fourni par un courant alternatif, l'orientation de ces dipôles change à chaque alternance par le phénomène de rotation dipolaire (ν de 2450 MHz, soit $2,45 \cdot 10^9$ fois

de changement de dipôle par second dans le cas des micro-ondes), cette caractéristique permet de les agiter par action d'un champ alternatif, provoquant la friction des molécules (frottements intermoléculaires), causant ainsi un échauffement interne qui est parfois très intense (10°C/s) de même ce dégagement de la chaleur dans la matière est quasiment instantané [61].

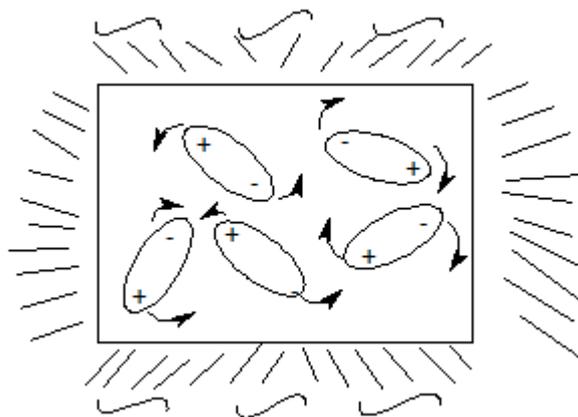


Figure III.10 : L'orientation des dipôles sous un courant électrique alternatif à très haute fréquence E_{alt} et μ_0 .

De même les interactions des micro-ondes avec la matière se traduisent par un échauffement selon un processus original présentant les caractéristiques suivantes :

- Chauffage à cœur (dans toute la masse)
- Chauffage homogène
- Chauffage sélectif (seules les molécules polaires sont chauffées)
- Chauffage quasi-instantané (jusqu'à $10^{\circ}\text{C/seconde}$)

Plus la fréquence de résonance de la molécule est proche de la fréquence de la micro-onde, plus l'absorption de l'énergie provenant du champ micro-ondes est importante [61].

De cette dissipation de chaleur au sein même des matériaux, il résulte une répartition finale de température plus régulière qu'en chauffage classique c'est le principe du chauffage interne. En fait dans la gamme de fréquences considérées, un autre type de polarisation électrique peut se manifester: la polarisation par charge d'espace (présence d'ions libres). Celle-ci pourrait intervenir dans le cas de certains matériaux (verre, céramique...) ou semi-conducteurs tel que les oxydes minéraux.

Les deux mécanismes qui interviennent dans le processus de la rotation dipolaire d'une part et la conduction ionique d'autre part sont influencés par différents facteurs :

- La longueur d'onde.
- Les propriétés physiques de la solution : la constante diélectrique, la polarité, la température, la viscosité et la capacité thermique.
- La caractéristique ionique (conducteur ionique) : la taille, la concentration, la charge et la mobilité [61].

c) Choix du four à micro-ondes en synthèse organique :

Les réactions sont extrêmement rapides les plus souvent quelques minutes, de même la pureté des produits obtenus est accrue, ceci est dû à un moindre séjour des produits finaux à hautes température et à l'absence du gradient de température et les rendements sont souvent meilleures.

Afin d'utiliser un four à micro-ondes domestique pour réaliser des synthèses organiques, il faut apprendre à connaître l'appareil, son mode de fonctionnement et ses limites [62].

Les fours à micro-ondes domestique les plus courants ont une puissance de 700 w et ils conviennent tous aux modifications scientifiquement acceptables (sécurité et efficacité). Il faut choisir ceux qui ont une cavité interne toute en acier inoxydable pour pouvoir procéder aux modifications et assurer l'étanchéité par des soudures parfaites. Il faut surtout s'assurer qu'il n'y a pas du tout de fuite d'ondes par la cheminée adaptée souvent sur la force supérieure et qui permettra de réaliser toute sorte de montage classique de chimie de synthèse. Les dimensions de la cheminée sont choisies pour éviter l'effet antenne (ou fuite des ondes). Une hauteur de trois fois le diamètre avec les précautions d'usage permet de travailler en sécurité [63].

Il est surtout utile de choisir les fours gradués directement en watts. Pour les modifications apportées à des fins de fonctionnement en continu, certains chimistes ont opté pour des ouvertures adéquates réalisées sur la face arrière du four [63].

Il faut aussi noter que dans ces fours, la répartition de l'énergie n'est pas uniforme. Pour mener à bien le travail, il faut commencer tout d'abord par déterminer la cartographie du four domestique utilisé, pour situer la zone la plus chaude [61].

Pour déterminer l'endroit le plus chaud, il suffit de placer un papier buvard coloré sur le plateau sur lequel on a vaporisé de l'eau, mettre en marche pendant 30 s avec une puissance

maximal, plateau débrayé, et localiser à quels endroits le séchage a commencé. C'est l'un de ces endroits qui sera choisi pour placer le milieu réactionnel [64].

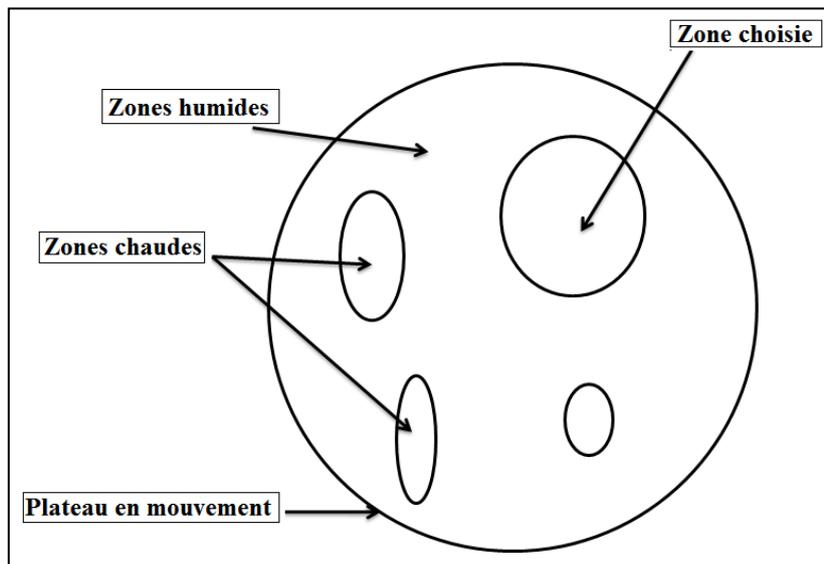


Figure III.11 : Zones chaudes d'un four à micro-ondes domestique.

Enfin un four à micro-ondes domestique modifié n'assure pas une sécurité totale lors de l'utilisation par des non initiés [65].

d) Effets thermiques des solvants usuels soumis aux micro-ondes :

Pour mener une réaction de synthèse on a souvent besoin d'un solvant et le choix est dicté soit par son caractère polaire soit par sa température d'ébullition.

Il est établi ainsi que lorsque des solvants sont soumis dans les mêmes conditions d'irradiation (volume, temps), les températures les plus élevées atteintes correspondent à ceux qui sont les plus polaires. Par contre pour les solvants non polaires dans les mêmes conditions l'élévation de la température est insignifiante. Le tableau suivant donne les résultats obtenu pour 50 ml de solvant soumis à une irradiation micro-onde pendant 1mn à une puissance de 600 w dans un four domestique.

Tableau III.1 : Effet des micro-ondes sur les températures des solvants usuels. [62]

| Solvant | Température atteinte (C°) | Point d'ébullition (C°) | Moment dipolaire μ (Debye) |
|---------|---------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| Eau | 81 | 100 | 5.9 |
| Ethanol | 78 | 78 | 5.8 |

CHAPITRE III : LE BIODIESEL ET LES MODES DE CHAUFFAGE

| | | | |
|------------------------|------------------------------|-----|------|
| 1- Pentanol | 106 | 137 | 5.7 |
| Acide acétique | 110 | 119 | 5.6 |
| DMF | 131 | 153 | 10.8 |
| n-Hexane | 25 (la température ambiante) | 68 | 0.0 |
| n-Heptane | 26 | 98 | 0.0 |
| CCl₄ | 28 | 77 | 0.0 |

Il est clair, d'après ces données, que plus les molécules sont polaires, meilleure est l'interaction onde-matière et plus élevée est la température atteinte dans les mêmes conditions d'irradiation. Alors que les solvants non polaires tel que les hydrocarbures et le CCl₄ ne sont quasiment pas chauffés.

III. 2. 4. La sonochimie

Le terme ultrasons désigne les sons qui sont des ondes mécaniques produites par la vibration d'un support fluide ou solide qui se propagent grâce à l'élasticité du milieu (ondes acoustiques, ondes vibratoires). Le milieu de propagation de l'onde ultrasonore est soumis à une succession de surpressions et de dépressions. Ses particules constitutives sont animées d'un mouvement de va-et-vient de type sinusoïdal selon l'axe de déplacement des ultrasons. Une onde acoustique est caractérisée par sa fréquence (Hz) et par son intensité. Par extension physiologique, un son désigne la sensation auditive à laquelle cette vibration est susceptible de donner naissance. Pour qu'un son soit perçu par l'oreille humaine, sa fréquence doit être comprise entre 16 Hz et 16 kHz. [67]

Les ondes ultrasonores sont des ondes acoustiques (mécanique) sinusoïdales de fréquence supérieure à la limite physiologique de l'audibilité, soit entre 16 kHz et 10 MHz, c'est-à-dire entre les domaines des sons audibles (16 Hz – 16 kHz) et des hypersons (> 10 MHz) [67-68].

Il est à noter que les infrasons et les ultrasons sont communément utilisés par les animaux pour communiquer ou pour se diriger. [68]

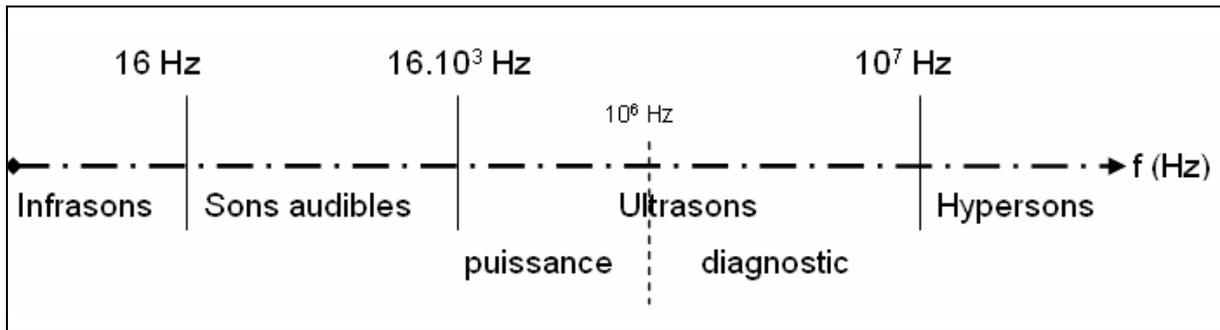


Figure III.12 : Domaine de fréquence des sons [68].

L'interaction entre une onde ultrasonore de pression et un milieu liquide peut générer des changements physiques et chimiques dus au phénomène de cavitation acoustique, au delà d'un certain seuil de puissance. La cavitation consiste en l'apparition de bulles microscopiques au sein d'un liquide, provoquée par une dépression brusque dans ce dernier. Ces bulles correspondent à un mélange de gaz dissous et de vapeur de solvant. Il existe une pression acoustique minimale nécessaire à la formation de ces cavités de gaz et de vapeur. Physiquement, elle correspond à la pression limite que le liquide peut supporter avant sa rupture, et la formation d'une nouvelle phase. [66]

En étudiant les ultrasons on peut distinguer deux gammes de fréquences :

- Les ultrasons de puissance : pour influencer la réactivité chimique.
- Les ultrasons de diagnostic : pour effectuer des mesures physiques.

III. 2. 4. 1. Phénomène de cavitation

a) Définition :

C'est en 1704, lors d'une expérience que Newton fût la première personne à avoir observé et enregistré le phénomène de cavitation. La cavitation est définie comme étant la formation et l'activité des bulles dans un liquide.

Une classification des différents types de cavitation faite selon le type de fluide (vapeur ou gaz) qui remplit les bulles, a rendu la situation ambiguë, car il existe des cas où, dans une même bulle on trouve un mélange des deux fluides. Donc une autre classification a été faite, cette fois ci selon le mode de formation des bulles, c'est ce qui a donné les quatre types suivants illustrés par la Figure III.11 [54]:

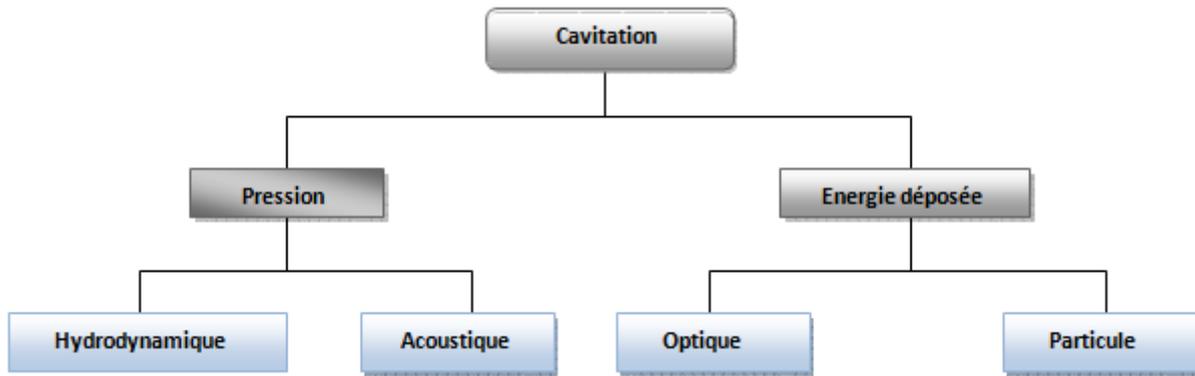


Figure III.13 : classification des différents types de cavitation [54].

b) Influence du phénomène de cavitation sur la matière :

La propagation d'une onde dans un milieu liquide entraîne une succession de compressions et de décompressions (Figure III.12).

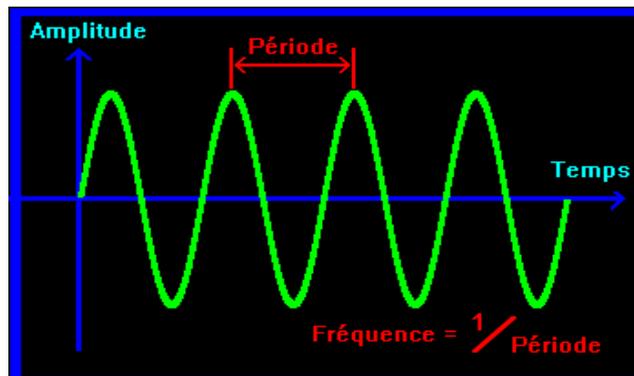


Figure III.14 : Propagation d'une onde dans un milieu [54].

Les phénomènes de cavitation acoustique, de formation et de développement des bulles se déroulent sous l'effet des ultrasons. Ils ne sont pas régis par la thermodynamique classique et sont donc difficilement descriptibles par des équations.

Le phénomène de développement et d'implosion des bulles de cavitation a été étudié par W.Lauterborn [54].

c) Conséquences de l'implosion cavitationnelle :

L'implosion cavitationnelle est une conséquence des ultrasons. Deux théories sont évoquées pour expliquer ce phénomène [54].

- La théorie du point chaud.
- La théorie électrique.

Partie

expérimentale

Chapitre IV : Matériels et Méthodes

IV. 1. Introduction

Nous visons à travers cette étude expérimentale en la synthèse et la caractérisation du biodiesel par trans-estérification à partir d'une huile végétale de tournesol commerciale raffinée (CEVITAL Fleurial, N° Lot:), différents mode de chauffage conventionnel et non-conventionnel : micro-ondes et ultra-sons seront testés afin d'optimiser le rendement de la réaction. La réaction de trans-estérification est effectuée par méthanolyse en milieu basique par catalyse homogène.

IV. 2. Synthèse du biodiesel

IV. 2. 1. Réactifs, matériels

Les réactifs et le matériel utilisé dans cette étude sont donnés dans le tableau ci-dessous

Tableau IV.1 : Réactifs et produits.

| Les réactifs | Matériels |
|---|---|
| Méthanol CH ₃ OH | Ampoule à Décanté 1000ml |
| Hydroxyde de sodium NaOH | Les béchers de 50 et de 100 ml |
| Huile de tournesol commerciale de marque (Fleurial) | Une balance |
| Sulfate de magnésium MgSO ₄ | Une burette |
| | Pro-pipette |
| Acide acétique CH ₃ COOH | Ballon de 250ml et de 500ml |
| / | Montage de chauffage à reflux |
| / | Plaque chauffante et agitateur magnétique, bain à ultrason, micro-ondes |
| / | Erlenmeyer et thermomètre |

IV. 2. 2. Le Protocol de la Trans-ésérification de l'huile végétale

IV. 2. 3. Mode de chauffage conventionnel

➤ Biodiesel (Bq) :

a) Préparation de la solution de méthylate ($\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$) :

Une quantité de 3.5g du catalyseur NaOH est dissoute dans une 70g du méthanol, Le mélange est agité pendant environs 5 minutes afin d'assurer la dissolution totale du catalyseur Figure IV.1 .



Figure IV.1 : Préparation de la solution de Méthylate.

b) Chauffage conventionnel sous une plaque chauffante :

Dans un ballon 500 ml munie d'un thermomètre, nous mettons 350 g d'huile végétale et la solution de (soude+méthanol) préparée auparavant, le mélange est porté au reflux à 60 °C pendant 2 heures.

Les figures suivantes montrent l'évolution de la réaction en fonction du temps en termes de couleur du milieu réactionnel.

Le mélange a $t = 0$ est claire (Figure IV.2) change sa couleur petite à petite pour devenir plus foncée (à cause de l'apparition de glycérol) (Figure IV.4).



Figure IV.2 : Dispositif expérimental de trans-estérification sous chauffage conventionnel.



Figure IV.3 : Aspect de milieu réactionnel de la réaction de trans-estérification à $t = 30$ min.



Figure IV.4 : Aspect de milieu réactionnel de la réaction de trans-estérification à $t = 60$ min.



Figure IV.5 : Aspect de milieu réactionnel de la réaction de trans-estérification à $t = 120$ min.

c) Purification du biodiesel récupéré :

→ Décantation :

Après fin de la réaction, nous observons la formation de deux phases (Figure IV.6), de couleur différente. En effet la phase supérieure est jaune claire contenant le méthylester désiré le biodiesel, alors que la phase inférieure moins dense contient le glycérol, le méthanol

CHAPITRE IV : MATÉRIELS ET MÉTHODES

qui n'a pas réagit et la base NaOH. On laisse le mélange décanté pendant 24h, puis nous procéderons à la séparation du mélange.



Figure IV.6 : Décantation 1.

✓ **Lavage :**

Après séparation et récupération du biodiesel, on procède au lavage du biodiesel, à cet effet 3g du sel NaCl est ajoutée au biodiesel afin de le neutralisé puis nous mélangeons le biodiesel avec une quantité d'eau de 150 ml dans le but d'éliminer les traces d'alcool, glycérol et le catalyseur (Figure IV.7).



Figure IV.7 : Lavage de biodiesel

CHAPITRE IV : MATÉRIELS ET MÉTHODES

Après le lavage du biodiesel avec de l'eau distillée, on procède un 2eme lavage pour éliminer les dernières traces de glycérol et de catalyseur, en ajoutant une quantité d'acide acétique dans l'ampoule de décantation.

✓ Séchage :

Dans le but d'éliminer les traces d'eau, on récupère le biodiesel après 6h de 2eme décantation et en le chauffe jusqu'à la $T_{éb}$ de l'acide acétique ($T_{éb}=117.9\text{ °C}$) pour assurer l'élimination des trace de l'acide acétique et l'eau.



Figure IV.8 : Le biodiesel avant et après la purification

La détermination des propriétés physico-chimiques du biodiesel, nécessite pas moins de 300 ml de ce dernier, Dans le but de préparer biodiesel avec des réactifs identique a chaque mode de chauffage pour compare le rendement, nous avons repris la synthèse avec la même procédure sauf le lavage et le séchage.

➤ Préparation de biodiesel (Bio 1) par chauffage conventionnel :

Tableau IV.2 : Quantité des réactifs et produit utilisée pour produire le biodiesel

| Réactifs et produit | Quantité |
|--------------------------------|----------|
| Méthanol | 20 g |
| Hydroxyde de potassium NaOH | 1 g |
| Huile de tournesol | 100 g |

a) Lavage :

Après la décantation du biodiesel, on procède au lavage pour bien éliminer les traces de l'alcool et le catalyseur, en ajoutant une quantité d'eau distillée environ 50 ml dans l'ampoule de décantation avec une douce agitation. Ensuite, on récupère le biodiesel.



Figure IV.9 : Lavage de biodiesel obtenue par chauffage conventionnel (Bio 1).

b) Lavage :

Afin d'éliminer les traces d'eau nous avons employé l'agent desséchant sulfate de magnésium, $MgSO_4$ avec une quantité de 4g (Figure IV.10).



Figure IV.10 : Séchage de biodiesel (Bio 1).

On récupère notre biodiesel Bio 1 purifié à l'aide d'une pro-pipette et on le met dans un flacon.



Figure IV.11 : Biodiesel (Bio 1).

Le rendement d'obtention du biodiesel (B1 et Bq) a été déterminé comme suit:

$$R (\%) = \frac{\text{masse de biodiesel}}{\text{masse initiale de l'huile végétale}} \times 100$$

IV. 2. 4. Mode de chauffage non conventionnel

Le même Protocole expérimental adopté pour préparer le biodiesel par chauffage conventionnel a été appliqué dans le cas de chauffage non-conventionnel par micro-ondes.

IV. 2. 4. 1. Chauffage par micro-ondes

Dans un ballon 250 ml. Nous introduisons 100 g de l'huile végétale de tournesol et la solution de (soude+méthanol). Le ballon est introduit dans un four à micro-ondes domestique modifié, la puissance étant 150 W, le chauffage pendant 2:20 min.



Figure IV.12 : Dispositif expérimental de transestérification sous chauffage micro-ondes.

Après fin de réaction nous remarquons que la couleur du milieu réactionnel a changé elle devient plus foncée. La couleur avant la réaction la couleur après la réaction est représentée dans la figure ci-dessous.



Figure IV.13 : La couleur du mélange avant chauffage micro-ondes (à $t = 0\text{min}$).

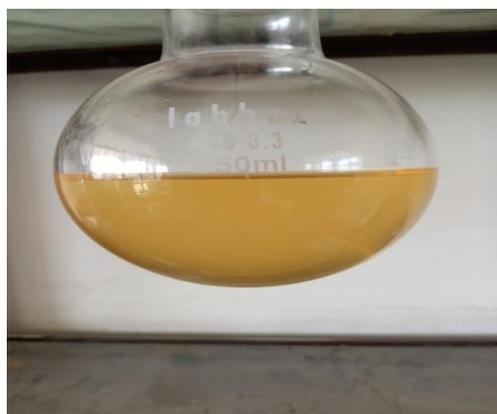


Figure IV.14 : couleur du mélange obtenue sous chauffage micro-ondes (à $t = 2:20\text{min}$).

a) Décantation et lavage :

→ Après **3** jours de repos, nous observons une séparation du mélange contenu dans l'ampoule décantation. Le glycérol étant plus dense que le biodiesel se retrouve au fond de l'ampoule de décantation et sera recueilli par le bas de l'ampoule. Comme le biodiesel est moins dense que le glycérol, le biodiesel flotte, il forme la couche supérieure.



Figure IV.15 : Décantation 2.

CHAPITRE IV : MATÉRIELS ET MÉTHODES

→ Après la décantation du biodiesel, on procède au lavage pour éliminer les traces de l'alcool, glycérol et de catalyseur, en ajoutant une quantité de 50 ml d'eau distillée. Ensuite, on récupère le biodiesel.

b) Séchage :

Afin d'éliminer les traces d'eau nous avons employé l'agent desséchant sulfate de magnésium, $MgSO_4$ avec une quantité de 4g (figure IV.16).



Figure IV.16 : Séchage de biodiesel (Bio 2).

On récupère notre biodiesel (Bio 2) avec une pro-pipette et on le met dans un flacon.



Figure IV.17 : Biodiesel (Bio 2).

Le rendement du biodiesel (Bio 2) a été déterminé comme suit :

$$R (\%) = \frac{\text{masse de biodiesel}}{\text{masse initiale de l'huile végétale}} \times 100$$

IV. 2. 4. 2. Chauffage par bain ultra-sons

Dans un ballon 250 ml. Nous introduisons 100 g de l'huile végétale de tournesol et la solution de (soude+méthanol). Le ballon est introduit dans un bain à ultra-sons, avec la fréquence 80 KHz, le chauffage pendant 10 min.



Figure IV.18 : Dispositif expérimental de trans-estérification sous un bain à ultra-sons.

a) Décantation et lavage :

→ Après 1 journée de repos, nous observons la séparation du mélange réactionnel contenu dans l'ampoule.

→ Après la décantation du biodiesel, on procède au lavage pour éliminer les traces de glycérol, l'alcool et le catalyseur, en ajoutant une quantité d'eau distillée environ 50 ml dans l'ampoule de décantation avec une douce agitation. Ensuite, on récupère le biodiesel après 1 journée de repos.



Figure IV.19 : Lavage de biodiesel obtenue par chauffage ultra-sons (Bio 3).

b) Séchage :

Afin d'éliminer les traces d'eau nous avons employé l'agent desséchant sulfate de magnésium, $MgSO_4$ avec une quantité de 4g (Figure IV.20).



Figure IV.20 : Séchage de biodiesel (Bio 3).

On récupère notre biodiesel (Bio 3) avec une pro-pipette et on le met dans un flacon.



Figure IV.21 : Biodiesel (Bio 3).

IV. 3. Caractérisation physico-chimiques du biodiesel de synthèse

IV. 3. 1. Détermination des propriétés physico-chimiques de l'huile de tournesol et celles de biodiesel

Les propriétés physiques suivantes : La densité, La viscosité, Point d'écoulement, Point éclairé Pensky Martin, Teneur en soufre, Teneur en cendre, Teneur en eau, Indice de cétane, indice de réfraction et la couleur ont été déterminées au niveau de laboratoire central de NAFTAL Dar El-Beida dans le but de les comparer au pétro-diesel de la station.

IV. 3. 1. 1. La densité (d)

La densité est le rapport de masse volumique de l'huile de tournesol ou bien du biodiesel et la masse volumique d'un corps de référence (eau) dans des conditions qui doivent être spécifiées pour les deux corps, 15°C pour le biodiesel et l'huile de tournesol respectivement et 4°C pour l'eau.

Cette méthode consiste à déterminer la densité des produits pétroliers et des biocarburants selon la norme ASTM D 976.

✓ Appareillage :

- La mesure de la densité a été effectuée par le moyen d'un densimètre :



Figure IV.22 : Densimètre employé.

IV. 3. 1. 2. La viscosité (η) à 20 °C et à 40 °C

La viscosité d'un biocarburant traduit sa résistance à son écoulement ; elle représente les forces de frottement internes et dépend fortement de la température.

CHAPITRE IV : MATÉRIELS ET MÉTHODES

La viscosité est une propriété importante du carburant, car elle influe sur le fonctionnement du système d'injection dans le moteur d'automobile. En effet, une augmentation de la viscosité affecte la fluidité du carburant.

Cette méthode consiste à déterminer la densité des produits pétroliers et des biocarburants selon la norme ASTM D 97.

✓ Appareillage :

- Le viscosimètre utilisé : est un viscosimètre à capillaire de la série 100 / 4642 et de constante égale à 0,014954.
- Bain thermostat rempli d'eau et un chronomètre.



Figure IV.23 : Appareillage de mesure de viscosité

(Bain thermostat, un viscosimètre à capillaire de la série 100 4642).

✓ Mode opératoire :

-Mettre en marche le bain thermostat et le laisser se stabiliser à la température à température égale à 20°C après la mesure de viscosité à 20°C en fait une 2eme manipulation cette fois à 40°C.

- Choisir le viscosimètre adéquat pour l'essai et remplir jusqu'à la moitié de la boule de viscosimètre avec de biodiesel (pour le biodiesel (Bq, Bio 1, Bio 2, Bio 3), et pour l'huile de tourne sole).

- Maintenir le viscosimètre chargé dans le bain pour une durée de 30 min pour que le produit s'adapte avec la température de bain thermostat.

- Après les 30 min nous dessinons le liquide jusqu'à la première ligne de départ d'écoulement.

- On laisse le liquide s'écouler de la première ligne de départ jusqu'à la 2eme ligne, on mesure cette durée à l'aide d'un chronomètre.

✓ **Calcule et expression des résultats :**

Le calcul de la viscosité se fait par cette relation :

$$\eta = Cst \times t$$

- η : est la viscosité cinématique, (mm^2/s).

- Cst : est la constante du viscosimètre utilisé (dans notre cas $cst = 0,014954$)

- t : est le temps d'écoulement, (s).

IV. 3. 1. 3. Point d'écoulement :

C'est la plus basse température à laquelle un produit contenu dans un tube à essai ne coule plus s'il est en position horizontale pendant 5 secondes. Ce point permet d'apprécier les limites de température à respecter dans la mise en œuvre des produits. En particulier pour le pompage de biocarburant en moteur en hiver. Alors le point d'écoulement est une caractéristique particulièrement importante pour les produits pétroliers quand ils s'agissent de leurs utilisations aux basses températures.

Cette méthode consiste à déterminer la densité des produits pétroliers et des biocarburants selon la norme ASTM D 97.

✓ **Appareillage :**

- Thermomètre.

- Bouchon à liège.

- Bain de refroidissement.

- jaquette (un tube avec un trait de jauge)

- bain thermostat.



Figure IV.24 : Bain de refroidissement pour la mesure de point d'écoulement.

✓ **Mode opératoire :**

- On verse une quantité de biodiesel dans la jaquette jusqu'au trait de jauge, le fermer avec un bouchon à liège et nous introduisons le thermomètre dans le tube.
- On chauffe jusqu'à 40°C et laisser reposer jusqu'à ce qu'on voit le thermomètre à 27°C.
- Mettez la cuve dans le bain de refroidissement (**Figure 6.3.1. 1**).
- Quand l'échantillon ne coule plus, maintenir le tube en position horizontale pendant 5 secondes, mesurées avec chronomètre puis noter la valeur observée de la température.
- Si l'échantillon présente des signes d'écoulement à temps inférieur à 5 secondes, remettre le tube ou la jaquette dans le bain de refroidissement et poursuivre l'essai. Les intervalles des températures utilisées dans le bain de refroidissement sont présentés dans le tableau.

Tableau IV.3 : Les intervalles des températures utilisées dans le bain de refroidissement.

| Bain | Température du bain | Température de l'échantillon |
|------|---------------------|------------------------------|
| 1 | 24 ± 1.5 | Début à 27 |
| 2 | 0 ± 1.5 | 27 à 9 |
| 3 | -18 ± 1.5 | 9 à -6 |

CHAPITRE IV : MATÉRIELS ET MÉTHODES

| | | |
|---|----------|-----------|
| 4 | -33± 1.5 | -6 à -24 |
| 5 | -51± 1.5 | -24 à -42 |
| 6 | -69± 1.5 | -42 à -60 |

✓ Calcule et expression des résultats :

- Ajouter 3°C à la température observée et reporter le résultat comme étant le point d'écoulement, (ASTM D97).

- on ajoute au résultat final 3°C par mesure de sécurité

IV. 3. 1. 4. Point éclair PENSKY Martin

La température du point d'éclair correspond à la température la plus basse, à laquelle un corps combustible émet suffisamment de vapeurs pour former, avec l'air ambiant, un mélange gazeux qui s'enflamme sous l'effet d'une source d'allumage. Le point d'éclair est déterminé par rapport à la norme ASTM D97.

Le point d'éclair constitue aussi un critère de sécurité lors des opérations de stockage

✓ Appareillage :

Appareil point d'éclair PENSKY MARTIN.



Figure IV.25 : Appareil de mesure de point d'éclair.

✓ Mode opératoire :

- Remplir notre vase avec notre biodiesel jusqu'au trait de jauge.
- Allumer la flamme, régler son diamètre entre 2-3 mm et le chauffage à un régime tel que la température indiquée par le thermomètre s'accroisse de 5° à 6°C/min.
- Mettre en marche l'agitateur.
- Présenter la flamme d'une façon qu'elle soit abaissée jusqu'au-dessus du vase ou sont émises les vapeurs, en 0.5s, laisser en position basse pendant 1s et relever rapidement jusqu'à sa position haut.

✓ Calcule et expression des résultats :

- On prend pour le point d'éclaire la température marquée par le thermomètre lorsqu'on voit la première flamme bleue sur la surface du produit essayé (Bq).

IV. 3. 1. 5. Teneur en soufre (TS)

Cette méthode d'essai consiste à la détermination de la teneur en soufre totale des carburants par spectrométrie rayon X-Fluorescence selon la norme ASTM D97.

✓ Appareillage :

- Spectromètre des rayons X-Fluorescence HORIBA SLFA-60.



Figure IV.26 : Spectromètre des rayons X-Fluorescence.

✓ **Mode opératoire :**

- Entrer l'échantillon dans le godet (un petit récipient en plastique avec son bouchon) et le fermer bien avec un film en plastique.

- Introduire l'échantillon dans l'appareil.

- Allumer l'appareil et quitter la chambre d'analyse à cause de danger des rayons X, le dispositif analyse trois fois de 100 s consécutive donc une durée de 5 min et le résultat serait afficher dans l'écran d'affichage de spectromètre.

✓ **Calcule et expression des résultats :**

- Lire le résultat qu'il s'affiche directement dans l'écran d'affichage de spectromètre.

IV. 3. 1. 6. Distillation

La présente instruction définit la méthode de détermination des caractéristiques de la distillation à la pression atmosphérique des produits pétroliers et des biocarburants selon la norme ASTM D97. Elle consiste à utiliser une unité de bain de distillation au laboratoire pour déterminer les caractéristiques d'ébullition de la plage des produits, comme par exemple : le kérosène, le gazole etc.

Dans notre cas, on a utilisé cette méthode pour déterminer les caractéristiques d'ébullition de biodiesel (**Bq**) et calculer l'indice de cétane.

✓ **Appareillage :**

- Ballon de distillation de 125 ml équipé avec

- Thermomètre en verre à mercure, de 400°C comme température maximale observable.

- Tube condenseur et bain de refroidissement.

- Éprouvette de recette graduée 100 ml.

- Chauffage : dispositif de chauffage électrique.

- Plateau support ballon en matériau résistant à la chaleur, on utilisera un plateau en verre.



Figure IV.27 : Dispositif de distillation atmosphérique.

- (1) : à $t = 0$ s.
- (2) : à la fin de distillation.

✓ **Mode opératoire :**

- Introduit 100 ml de biodiesel dans le ballon et quelques pierres ponce.
- Place le ballon dans la plaque de chauffage et bouche la fente supérieure avec le bouchon qui contient un thermomètre.
- Lance le chauffage.

✓ **Calcul et expression des résultats :**

- Note les valeurs de température quand : la première goutte, à 10 % de volume distillé, à 50 % de volume distillé, à 65 % de volume distillé, à 90 % de volume distillé et le point final.
- Le point final : est la température maximale observée avant qu'elle redescend.

IV. 3. 1. 7. Indice de cétane (IC)

Une combustion de bonne qualité commence par une inflammation rapide suivie d'une combustion complète du carburant. L'indice de cétane permet de mesurer la qualité de cette combustion en fonction du délai d'auto-inflammation. Plus l'indice de cétane est élevé, plus le délai d'inflammation est court et meilleure est la qualité de la combustion.

✓ Principe :

L'indice de cétane calculé est un moyen utile pour estimer le nombre de cétane ASTM quand le test moteur n'est pas disponible pour déterminer cette propriété. Il peut être utilisé pour donner une indication sur le nombre de cétane ASTM quand la quantité de l'échantillon est trop petite pour l'utiliser dans le moteur. Dans le cas où le nombre de cétane ASTM a été préalablement établi, l'indice de cétane peut être utile pour vérifier le nombre de cétane des prochains échantillons du carburant à condition que sa source et son mode de fabrication reste inchangés.

✓ Appareillage :

- Utilisons le Logiciel **CETANE INDEX** qui consiste à calculer l'indice de cétane par les valeurs de distillation de notre biodiesel à 10% ; 50% ; 90% de volume distillé et la valeur de densité à 15°C.

✓ Méthode de calcul :

L'équation de calcul de l'indice de cétane est représenté ci-dessous

$$IC = 454.74 - 1641.416 \times D + 774.74 \times D^2 - 0.554 \times T + 97.803 \times (\log T)^2$$

- D : densité à 15°C

- T : température à 50 % de quantité distillée corrigée à la pression atmosphérique s'exprime en degré Celsius.

✓ Expression des résultats :

- Arrondir et reporter l'indice de cétane calculé au dixième près.

- Toute valeur d'indice de cétane calculée se terminant exactement par «5» dans la deuxième décimale sera arrondie au dixième chiffre pair le plus proche, par exemple 35.55 et 35.65 sera arrondi à 35.6.

IV. 3. 1. 8. Teneur en cendres

On entend par "cendres brutes" le résidu obtenu après incinération à 750°C±15°C.

✓ Principe :

Incinération du biodiesel à 750 ±15°C dans un four à moufle électrique, jusqu'à la disparition de la matière organique bien sûr après la combustion complète de notre biodiesel à l'air libre.

✓ Mode opératoire :

- On pèse le vase vide (m_0).
- On verse une quantité de biodiesel environ 20g dans un vase et fait peser le vase avec la quantité (m_1), on met se vase sous une source d'incendie et laisser chauffer jusqu'à ce qu'il brule complètement.
- Après le brulement on met le vase dans le four, la température à l'intérieur du four jusqu'à 748°C, cette étape est durée pendant 30 min.
- On pèse le vase après incinération (m_2).

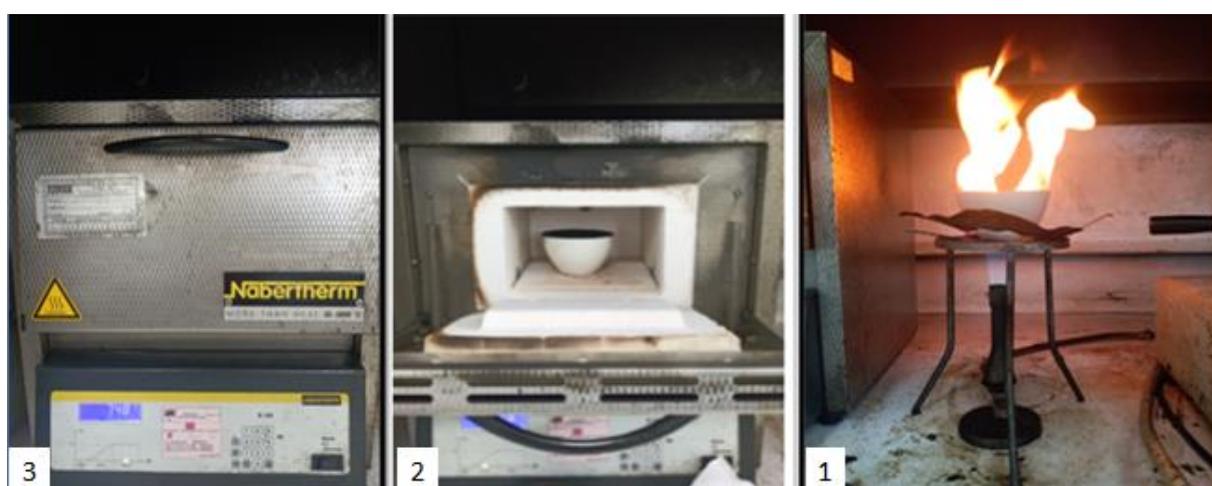


Figure IV.28 : Incinération du biodiesel.

✓ Calcule et expression des résultats :

- Le pourcentage en masse de cendres brutes est exprimé par la formule suivante :

$$\text{Teneur en cende \%} = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100$$

- m_0 : masse en grammes de la capsule d'incinération.
- m_1 : masse en gramme de la capsule d'incinération chargée de la prise d'essai.
- m_2 : masse en gramme de la capsule d'incinération chargée des cendres.

IV. 3. 1. 9. Teneur en eau

Ce paramètre nous permet de connaitre si notre biodiesel contient de l'eau en suspension. Si le produit contient de l'eau il peut cause des dégâts et panne de moteur donc le produit n'est pas conforme.

✓ Mode opératoire :

- On verse dans un ballon de 250ml volume à volume de biodiesel et de xylène
- On place le ballon dans chauffe-ballon et le relie avec un tube de recette et ce dernier est relié au réfrigérant qui est porte par un support.
- mettre en marche le chauffe-ballon

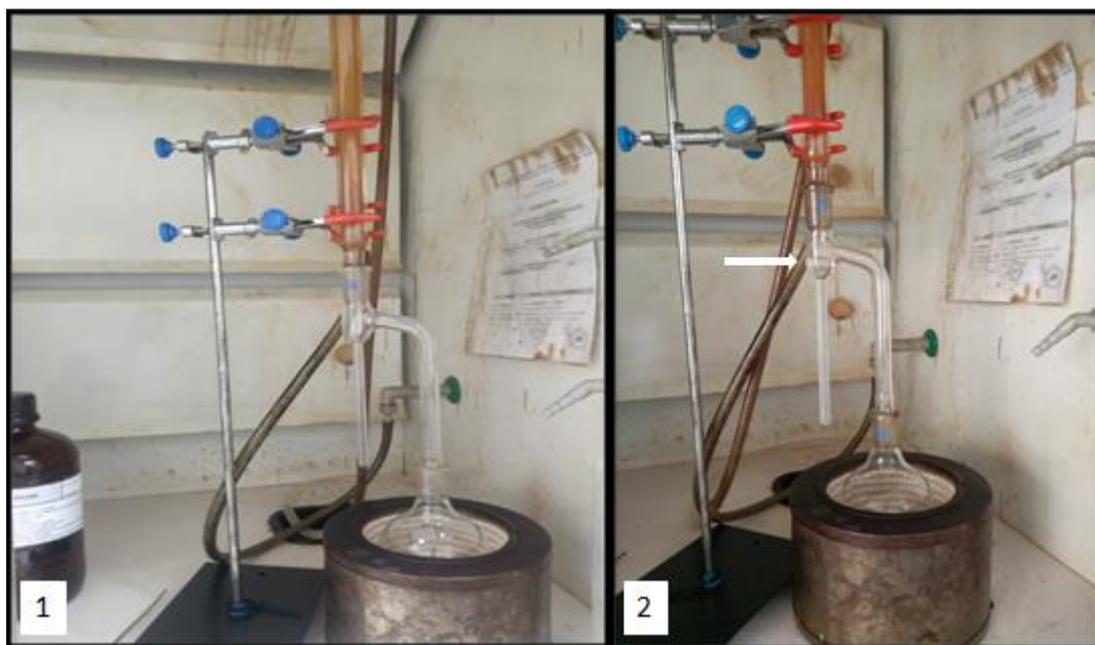


Figure IV.29 : Dispositif de détermination de la teneur en eau.

- **1** : t = avant le chauffage
- **2** : t = après le chauffage

✓ Calcule et expression des résultats :

- On voit si il y'a deux phase dans le tube de recette, le xylène est moins dense que l'eau donc on trouve l'eau au bas de tube de recette, on note le volume d'eau s'il existe.

- Le pourcentage en volume de l'eau est exprimé par la formule suivante :

$$\text{Teneur en eau}(\% \text{ vol}) = \frac{v2}{v1} \times 100$$

- **v1** : correspond au volume de biodiesel.
- **v2** : correspond au volume d'eau extraire du biodiesel, s'il existe.

IV. 3. 1. 10. La couleur.

la couleur est une caractéristique qui s'applique aux produits dits blancs mais, en réalité, plus ou moins colorés depuis le transparent au rouge foncé en passant par le jaune clair, jaune, orange etc.

Cette méthode consiste à déterminer la couleur des produits pétroliers et des biocarburants selon la norme ASTM D97.

✓ Appareillage :

On détermine la couleur des huiles à l'aide d'un colorimètre SETA-LOVIBOND par comparaison avec une échelle de couleur.



Figure IV.30 : colorimètre SETA-LOVIBOND.

✓ Mode opératoire :

- On fait remplir un tube avec une quantité de produit (Bq, Bio 1, Bio 2, Bio3, huile de tournesol), puis on place ce tube dans le compartiment gauche du colorimètre, sous le couvercle à charnier.

- On ferme le couvercle et les met à l'abri de toute lumière extérieure.

- On allume la lampe et on tourne les disques en tournant les molettes et comparer la couleur de la prise d'essai avec celle des verres étalons de l'échelle qui varie de 0,5 à 8 par pas de 0,5 allant du plus clair au plus foncé

✓ Calcule et expression des résultats :

- On détermine la couleur par voire le numéro affiché, ce numéro appartient à l'échelle de couleur suivant :

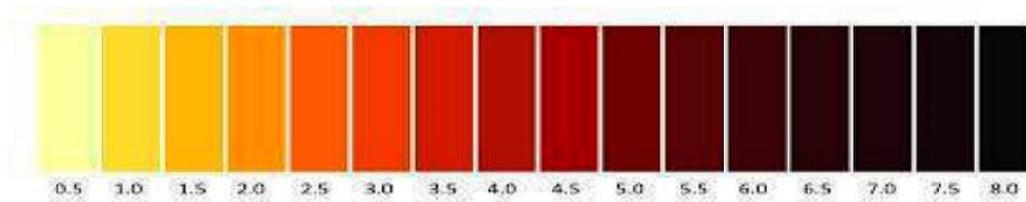


Figure IV.31 : Échelle de la couleur démonstrative.

IV. 3. 1. 11. Indice de réfraction (IR) :

C'est un nombre (n) sans dimension, qui permet d'identifier un produit ou une espèce chimique, de contrôler leurs puretés, et déterminer leurs fractions molaires. Sa définition repose sur le résultat du rapport entre la vitesse de la lumière dans le vide, avec la vitesse de la lumière dans le milieu transparent considéré, qui dépend de la longueur d'onde et de la température.

✓ Appareillage :

- Refractomètre à Brix HANNA (HI 96801)



Figure IV.32 : Réfractomètre HANNA (HI 96801).

✓ Mode opératoire :

- Allumer l'appareil et on commence par placer dans l'endroit où on met nos échantillons quelque gouttes d'eau distillée ensuite appuyer sur le bouton (zéro), une fois le zéro apparu sur l'écran LCD et y'en a aucun message d'erreur on peut essuyer l'endroit en utilisant un papier absorbant.

- à l'aide d'une pipette on verse quelque gouttes biodiesel ou huile de tournesol tout en assurant que notre échantillon recouvre complètement le prisme et qu'il n'y a pas de bulles sur le prisme, nous attendons environ 1 min pour établir un équilibre de température.

- Appuyer sur le bouton READ.

✓ **Calcule et expression des résultats :**

- les résultats sont affichés à l'écran (Figure IV.32).

IV. 4. Caractérisation de biodiesel par chromatographie sur couche mince (CCM)

✓ **Principe :**

Le principe de la séparation en chromatographie repose sur l'équilibre de concentrations des composés présents entre deux phases en contact : La phase stationnaire qui est solide et la phase mobile qui est un liquide. Sur une surface plane, la phase mobile se déplace sur ou à travers la phase stationnaire, entraînant avec elle l'analyte. Le processus d'entraînement de cet analyte est appelé élution.

→ **Phase mobile (éluant) :**

La phase mobile retenue dans notre cas pour éluer les méthylester et l'huile végétale est un mélange de plusieurs solvants dans des proportions bien définies données dans le tableau suivant:

Tableau IV.4 : Mélange de solvants utilisé comme phase mobile dans CCM.

| | Éther de pétrole | Diéthyl éther | Acide acétique |
|---|------------------|---------------|----------------|
| % | 90 | 10 | 1 |

→ **phase stationnaire : (Gel de silice)**



Figure IV.33 : plaque de CCM d'aluminium étalée par gel de silice.

✓ **Mode opératoire :**

→ **Préparation de la cuve chromatographique :**

On verse l'éluant sur une hauteur $h = 5-10\text{mm}$ puis on fait couvrir la cuve.

→ **Préparation de la plaque CCM :**

A l'aide des tube capillaires on a déposé à 1 cm d'intervalle les échantillons (Bio 1, Bio 2, Bio3 et l'huile de tournesol).

→ **Elution :**

On a introduit la plaque dans la cuve et la recouvrons. Au cours de l'élution les échantillons (Bio 1, Bio 2, Bio 3) vont migrer à différente vitesse.



Figure IV.34 : L'élution de la plaque CCM dans la cuve.

→ **Etape de révélation :**

On révéler les espèces à l'aide d'une lampe UV de longueur d'onde de 254 nm.



Figure IV.35 : Lampe UV

IV. 5. Caractérisation de biodiesel par spectrophotométrie Infra Rouge (FTIR)

Le principe de la spectroscopie infrarouge repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule.



Figure IV.36 : Dispositif de spectroscopie infrarouge.

✓ L'analyse :

L'huile végétale de tournesol et les biodiesels produit (Bio1, Bio2, Bio3) ont été caractérisés par des techniques spectroscopiques FTIR. Les données du spectre de l'infrarouge ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) ont été utilisées pour identifier les groupes fonctionnels et les bandes correspondant aux vibrations dans les échantillons de biodiesel (Bio1, Bio2, Bio3) et l'huile végétale de tournesol.

Chapitre V : Résultats et Discussion

V. 1. Le rendement de la réaction de trans-estérification

Après séparation du biodiesel et purification, nous avons déterminé le rendement de la réaction de trans-estérification de l'huile végétale tournesol par différents modes de chauffage. En effet il ressort de Tableau que le mode de chauffage conventionnel donne de bons rendements en biodiesel suivie par la méthode l'ultra-son et les micro-ondes.

Tableau V.1 : Le rendement de la trans-estérification de l'huile végétale Tournesol sous différentes mode de chauffage

| Le mode de chauffage | Biodiesel | La mass de l'huile de tournesol (g) | La mass de biodiesel (g) | La durée de la réaction (min) | Rendement % |
|-----------------------------|-----------|-------------------------------------|--------------------------|-------------------------------|-------------|
| Chauffage conventionnel | (Bq) | 350 | 320 | 120 | 91.42 |
| Chauffage conventionnel | (Bio1) | 100 | 91.56 | 120 | 91.56 |
| Chauffage micro-ondes | (Bio2) | 100 | 83.6 | 2.20 | 83.6 |
| Chauffage bain à ultra-sons | (Bio3) | 100 | 87.3 | 10 | 87.3 |

V. 2. Caractérisation par CCM

La CCM confirme l'obtention du biodiesel, en effet nous observons des taches identiques en termes de rapport frontal pour les trois modes du chauffage (figure) différente de la tache du l'huile végétale de départ.

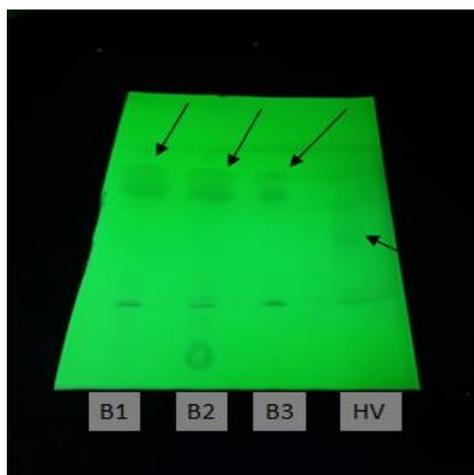


Figure V.1 : Révélation de la plaque CCM.

Tableau V.2 : Les rapports frontaux de Bio 1, Bio 2, Bio 3, et l'huile de tournesol

| produit | h | H | Rf |
|---------|-----|-----|-------|
| HV | 2.9 | 5.4 | 0.537 |
| Bio 1 | 4.2 | | 0.777 |
| Bio 2 | 4.2 | | 0.777 |
| Bio 3 | 4.2 | | 0.777 |

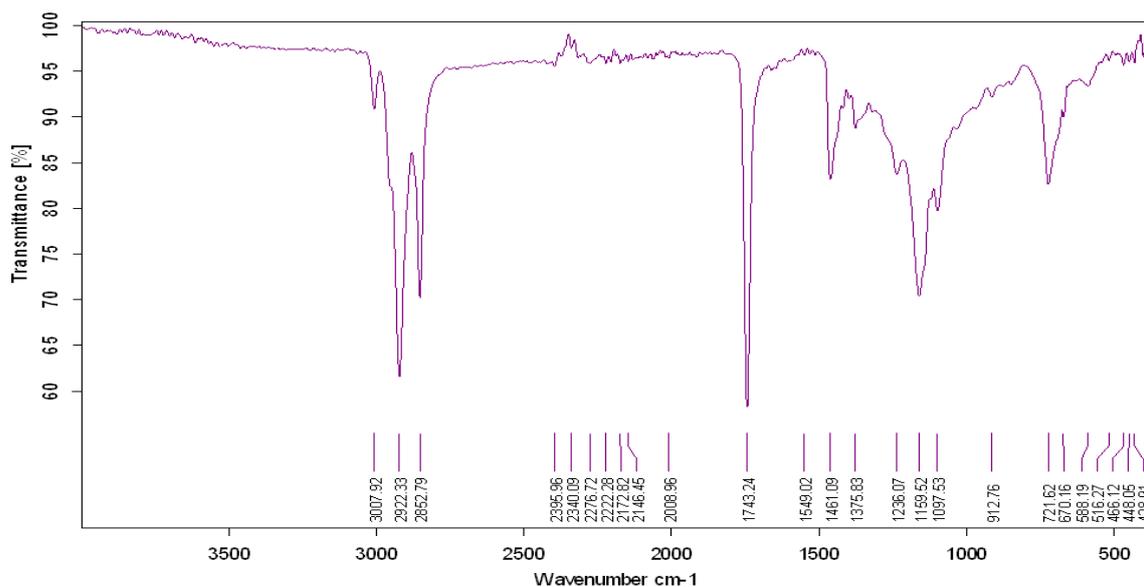
V. 3. Caractérisation du biodiesel de synthèse par spectrométrie infrarouge

Nous avons caractérisé le biodiesel issu des différents modes de chauffages au moyen de la spectrométrie infra rouge, les figures ci-dessous représentent les spectres infra rouges de chaque biodiesel et de l'huile végétale.

En effet l'huile de tournesol présente des bandes à :

- 3007 cm^{-1} caractéristique de la vibration de la liaison H-C= dont la géométrie de la double liaison est cis caractérisant les acide gras insaturé dans l'huile.
- 2922 et 2852 cm^{-1} caractéristique de groupement CH_2 et CH_3 respectivement.
- 1743 cm^{-1} caractéristique du groupement carbonyle C=O dans la fonction ester.
- 1159 cm^{-1} caractéristique de la liaison C-O.

CHAPITRE V : RÉSULTATS ET DISCUSSION

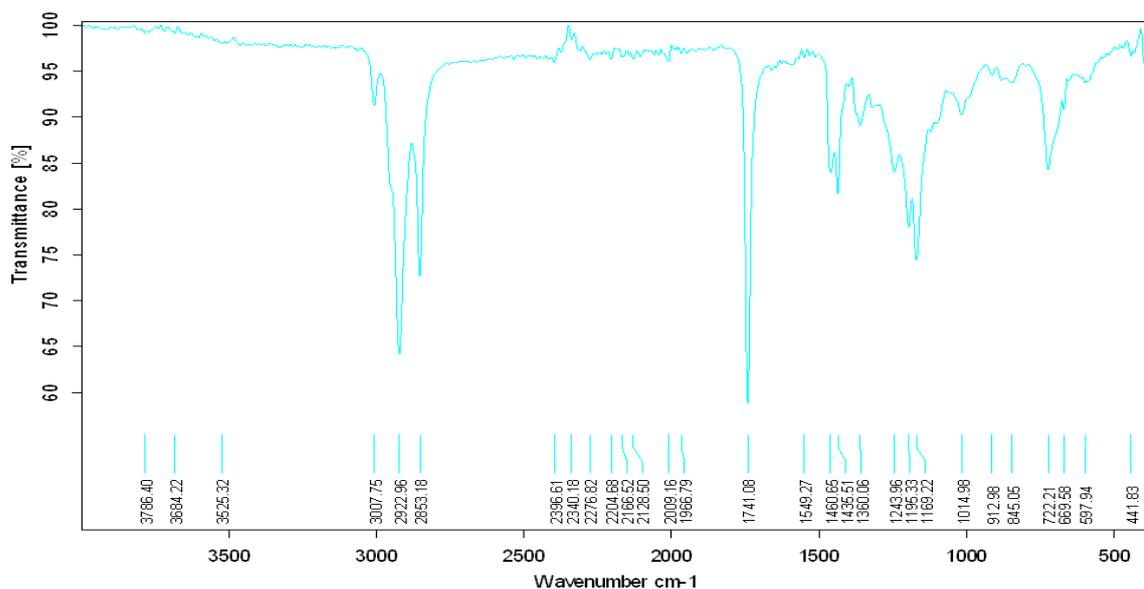


| | | | |
|---|-----|-----------------------------|------------|
| C:\Documents and Settings\Client\Application Data\OPUS_65\MEAS\1436 | VIT | ATR platinum Diamond 1 Refl | 19/05/2022 |
|---|-----|-----------------------------|------------|

Seite 1 von 1

Figure V.2 : Spectre infrarouge de l'huile de tournesol.

✓ Biodiesel obtenu par chauffage conventionnel (Bio1) :



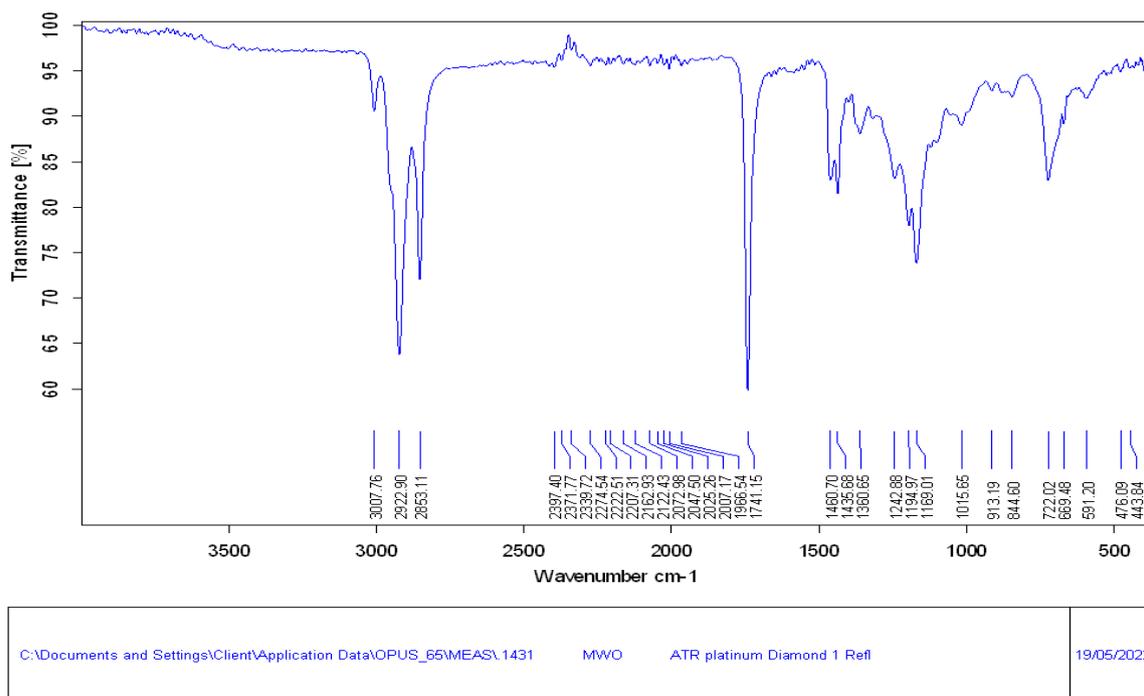
| | | | |
|---|-----|-----------------------------|------------|
| C:\Documents and Settings\Client\Application Data\OPUS_65\MEAS\1430 | SPA | ATR platinum Diamond 1 Refl | 19/05/2022 |
|---|-----|-----------------------------|------------|

Seite 1 von 1

Figure V.3 : Spectre infrarouge de (Bio1).

✓ Biodiesel obtenu par chauffage microonde (Bio2) :

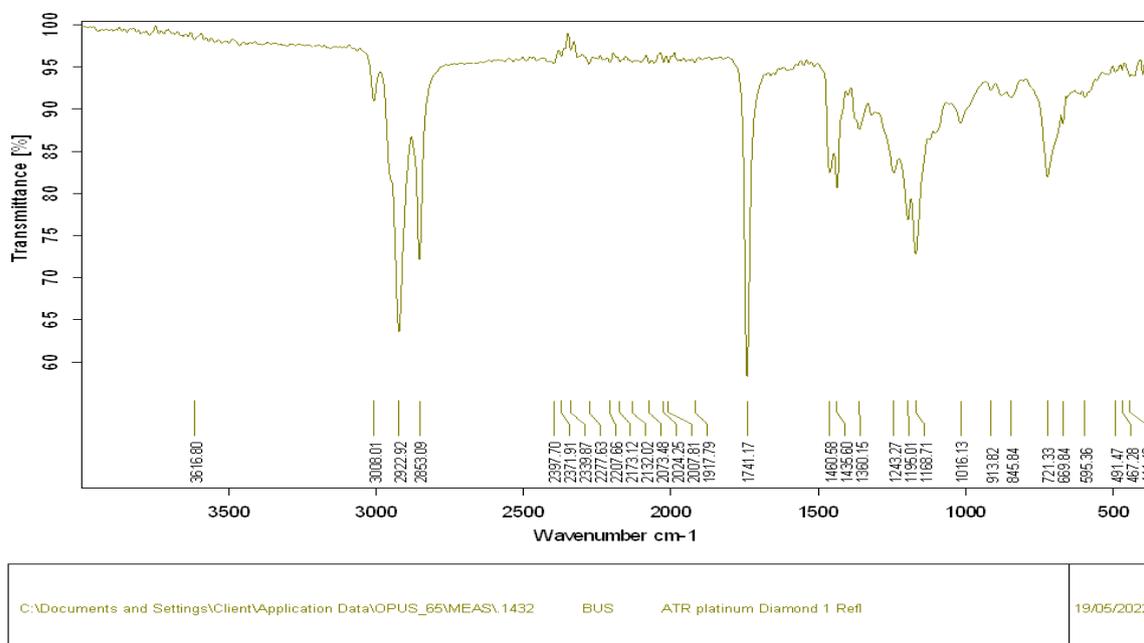
CHAPITRE V : RÉSULTATS ET DISCUSSION



Seite 1 von 1

Figure V.4 : Spectre infrarouge de (Bio2).

✓ Biodiesel obtenu à partir chauffage ultrason Bio3 :



Seite 1 von 1

Figure V.5 : Spectre infrarouge de (Bio2).

CHAPITRE V : RÉSULTATS ET DISCUSSION

La bande caractéristique de groupement carbonyle (C=O) de la fonction ester est observé vers 1741 cm^{-1} dans le biodiesel Bio 1, 2 et 3. Nous remarquons que cette bande est différente de la bande observée dans l'Huile végétale de tournesol vers 1743 cm^{-1} confirmant ainsi la tran-estérification par méthanolyse de l'huile végétale.

V. 4. Détermination des propriétés physico-chimiques du biodiesel et comparaison au pétro-diesel

Dans le but d'évaluer les propriétés physico-chimiques de biodiesel de synthèse selon la norme NA 8110, une série d'analyse a été effectuée. Le tableau représente les résultats obtenus.

Tableau V.3 : Résultats des analyses physico-chimiques et la norme NA 8110

| caractéristique | Bq | Bio 1 | Bio 2 | Bio 3 | Huile végétale de tournesol (Fleural) | Pétro-diesel (la norme NA8110) | Biodiesel (Norme) Srivastava et prasad 2000 [69] |
|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------------|--------------------------------|---|
| Densité à 15 °C | 0.885 | 0.886 | 0.899 | 0.889 | 0.924 | Min : 0.810 Max : 0.860 | 0.86-0.89 |
| La couleur | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 1.5 | 2.5 | |
| Indice de réfraction déterminé à partir de degré de Brix (%) à 26°C | 1.4568 66.4 (%) | 1.4566 66.3 (%) | 1.4597 67.6 (%) | 1.4575 66.7 (%) | 1.475 73.4 (%) | / | |
| Point éclair PENSKY MARTIN (°C) | 142 | / | / | / | 280 | Min : 55 | 96-190 |
| Point d'écoulement (°C) | -6 | / | / | / | / | Hiver max :-12 Eté : max -7 | -5 à 10 |
| Viscosité à 20°C (mm ² /s) | 6.38 | 6.59 | 10.66 | 7.37 | 65.93 | Max : 9 | 2.8-5.7 |
| Viscosité à 40°C (mm ² /s) | 4.25 | 4.39 | 7.11 | 4.9 | 44.01 | / | |
| Teneur en cendre (%) | 0.0000 | / | / | / | / | TND | |

CHAPITRE V : RÉSULTATS ET DISCUSSION

| | | | | | | | |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|-------|---------------|---------------|
| Teneur en eau | 0 | / | / | / | / | TND | |
| Teneur en soufre (%) | 0.0066 | 0.0065 | 0.0087 | 0.0071 | 0.078 | Max : 0.25 | 0.0000-0.0024 |
| Distillation (°C) | | | | | | | |
| Point initial | 220 | | | | | | |
| 10 % | 302 | | | | | | |
| 50 % | 338 | | | | | | |
| 65 % | 340.5 | / | / | / | / | à 65% min:250 | |
| 90 % | 349 | | | | | à 90% max:350 | |
| Point finale | 355 | | | | | Pf max : 390 | |
| Indice de cétane | 47 | / | / | / | / | ≥ 48 | 45-70 |

- **Bq** : biodiesel obtenu par chauffage conventionnel et lavage avec acide acétique.
- **Bio 1** : biodiesel obtenu par chauffage conventionnel.
- **Bio 2** : biodiesel obtenu par chauffage micro-ondes.
- **Bio 3** : biodiesel obtenu par chauffage ultra-sons.

Les trois biodiesel obtenus par différents modes de chauffage montrent des résultats similaires en termes de propriétés physiques telles que : la densité, la viscosité, l'indice de réfraction et teneur en soufre. De même le biodiesel de synthèse possède des propriétés physiques acceptables selon la norme NA 8110 et la norme de Biodiesel (srivastava et prasada 2000)

Conclusion générale

L'objectif de cette étude consistait à synthétiser de biodiesel par trans-estérification de l'huile de tournesol par catalyse basique homogène en appliquant différents modes de chauffage à savoir : conventionnel et non-conventionnel micro-ondes et ultra-sons. L'alcool employé lors de cette synthèse est le méthanol. Il s'agissait de mettre au point un procédé catalytique durable, plus performant, économe en atomes et énergie et respectueux de l'environnement.

Nous avons réalisé la réaction de trans-estérification par chauffage thermique, micro-ondes et ultra-sons en milieu basique, les résultats montrent que la réaction est réalisable sur l'huile de tournesol donnant de bon rendement qui dépasse les 80 %.

Dans le même contexte nous avons proposé un Protocole afin de purifier le biodiesel obtenus des impuretés ainsi que l'eau. La caractérisation par chromatographies sur couche mince (CCM) et la spectrométrie infra rouge FTIR confirme la trans-estérification de l'huile végétale. De même les propriétés physico-chimiques de biodiesel synthétisé ont été déterminées et comparés au diesel fossile selon la norme NA 8110, il ressort que ce biodiesel est conforme à la norme NA 8110.

Références bibliographique

- [1] : Prieur-Vernat, A., & His, S. Panorama 2007: Biofuels Worldwide.
- [2] : Shahidi, F. (Ed.). (2005). Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Industrial and Nonedible Products from Oils and Fats (Vol. 6). John Wiley & Sons.
- [3] : Matallah, Assad Allah., thèse de magistère, «Le Biocarburant», Institut National Agronomique (INA) Alger. MEMOIRE
- [4] : K.R. Jegannathan, E.S. Chan, et P. Ravindra, «Harnessing biofuels: A global renaissance in energy production», Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 13, n° 8, 2009.
- [5] : DEMIRBAS A. Demirbas, M. F, (2010) Algaeenergy:algae as a new source of biodiesel. Springer Science & Business Media.
- [6] : QUEL AVENIR POUR LES BIOCARBURANTS ?, IFP énergies nouvelles, consulté le 28 avril 2022, <https://www.ifpenergiesnouvelles.fr/enjeux-et-prospective/decryptages/energies-renouvelables/quel-avenir-les-biocarburants>
- [7] : Turley, D., Areal, F., & Copeland, J. E. (2004). The opportunities for use of esters of rapeseed oil as bio-renewable solvents.
- [8] : Julie VALLÉE et Romain BEHAGHEL, « Mémoires: Biocarburants de 2ème génération : comment se positionnent les papetiers ? », Cellule de veille technologique de Grenoble INP-Pagora, École internationale du papier, de la communication imprimée et des biomatériaux, 2008.
- [9] : Stautz, A.; Dobernowsky, M.; Gertel-Kloos, H.; Lißner, L.; Meyer, B.; Wagner, A. (2002) Handbook Vegetable Oil Esters - Innovative Products in Metal Cleaning. Kooperationsstelle, Hamburg
- [10] : LETTRE DE POLITIQUE AGRICOL de la CMA/AOC (LEPAC) N°4, (2007), Développement des biocarburants et formulation des politiques agricoles futures Afrique de l'ouest et du centre, 13p.
- [11] : Ballerini, D., & Alazard-Toux, N. (2006). The biofuels. State of the art, perspectives and challenges of the development; Les biocarburants. Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [12] : Dubreuil A., (2008). Les biocarburants au coeur de la polémique Crutzen, atelier Changement Climatique. F.D. (Ed.), *Lipides Technologies and Applications*, Marcel Dekker, Inc. New York.
- [13] : Tognane Mbendou E P, 2013. Production de bioéthanol à partir des résidus de bois : Cas de MOIBI, Mémoire de licence en physique, Université de Grenoble, p76.
- [14] : Debiton, C. (2010). Identification des critères du grain de blé (*Triticum aestivum* L.) favorables à la production de bioéthanol par l'étude d'un ensemble de cultivars et par l'analyse protéomique de lignées isogéniques waxy (Doctoral dissertation, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II).
- [15] : Rasmussen, P. B., & Friis, E. (1994). An LCA of Vegetable Cleaning Agents Used in the Graphic Industry: A Pilot Study. *Chemiewinkel, Onderzoeks-en Adviescentrum Chemie, Arbeid en Milieu, Universiteit van Amsterdam*.
- [16] : Derbali M E A, 2012. Conception d'une bio raffinerie de seconde génération, Mémoire de master académique en raffinage et technologie des hydrocarbures, Université Kasdi Merbah Ouargla, p46.
- [17] : Togbe, C. (2010). Etude cinétique de l'oxydation de constituants de biocarburants et composés modèles: formation de polluants (Doctoral dissertation, Université d'Orléans).
- [18] : Grammont, V., & Marlair, G. (2006). Biofuels from ligno-cellulosic feedstocks: Sector presentation and risk identification-Intermediate study report.
- [19] : Wiggers, V. R., Meier, H. F., Wisniewski Jr, A., Barros, A. C., & Maciel, M. W. (2009). Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: A pilot plant study. *Bioresource technology*, 100(24), 6570-6577.
- [20] : Brodeur, C., Cloutier, J., Crowley, D., Desmeules, X. A. V. I. E. R., Pigeon, S. Y. L. V. A. I. N., & Saint-Arnaud, R. M. (2008). La production de biodiesel à partir de cultures oléagineuses. Centre de référence en agriculture et agroalimentaire du Québec.
- [21] : Butzen, S. (2006). Biodiesel Production in the US. *Crop Insights*, 16(5), 1-4.
- [22] : Peder Jensen, IPTS .L'huile végétale brute comme carburant automobile. L'université technique du Danemark. <http://www.jrc.es/home/report/french/articles/vol74/TRA1F746.htm>
- [23] : Pinto, A. C., Guarieiro, L. L., Rezende, M. J., Ribeiro, N. M., Torres, E. A., Lopes, W. A., ... & Andrade, J. B. D. (2005). Biodiesel: an overview. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 16, 1313-1330.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [24] : Martin Meyer. (2004). Huile végétale le carburant renouvelable pour un marché de niche. Haute École Suisse D'agronomie, 3052 Zollikofen, FORUM 3.04, pp: 06-11.
- [25] : Hamad, B. (2009). Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [26] : Karleskind, A., & Wolff, J. (1992). Manuel des corps gras, vol. 1. Lavoisier, Paris, France, 787p.
- [27] : Guinda, A., Dobarganes, M. C., Ruiz-Mendez, M. V., & Mancha, M. (2003). Chemical and physical properties of a sunflower oil with high levels of oleic and palmitic acids. European journal of lipid science and technology, 105(3-4), 130-137.
- [28] : Gunstone, F.D., 2000, Lipids technologies and applications, AOCS Press, Illinois.
- [29] : Triboi-Blondel, A. M., Bonnemoy, B., Falcimagne, R., Martignac, M., Messaoud, J., Philippon, J., & Vear, F. (2000). The effect of temperature from flowering to maturity on seed composition of high oleic sunflower inbreeds and mid oleic hybrids. In Proceedings of the 15th Intern. Sunf. Conf. Toulouse (pp. A67-A72).
- [30] : Gunstone, F. D. (2002). Sunflower seed and its product. Inform, 13, 159-163.
- [31] : LAGRAVERE, T., LACOMBE, S., SUREL, O., KLEIBER, D., BERVILLE, A., & DAYDE, J. SUNFLOWER (*Helianthus annuus* L.) HYBRIDS.
- [32] : Cuvelier, C., Cabaraux, J. F., Dufrasne, I., Hornick, J. L., & Istasse, L. (2004). Acides gras: nomenclature et sources alimentaires. In Annales de Médecine Vétérinaire (Vol. 148, No. 3). Annales Medecine Veterinaire, Liege, Belgium.
- [33] : Karleskind, A., & Wolff, J. (1992). Manuel des corps gras, vol. 1. Lavoisier, Paris, France, 787p.
- [34] : Vaitilingom, G. (1992). Huiles vegetales-biocombustible diesel: influence de la nature des huiles et en particulier de leur composition en acides gras sur la qualite carburant (Doctoral dissertation, Orléans).
- [35] : FORMO, M.W, (1979): Physical properties of fats and fatty acids in Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Vol.1 (ed.D.Swern), 4 th edn, John Wiley & Sons, Inc., New York, P177-232. GHISLENGHIEN. (s.d.). Les huiles végétales de paranarome. PRANARÔM INTERNATIONAL S.A. pranarom@pranarom.be, B-7822.
- [36] : Dallemagne G. (2003). Fluides hydrauliques méthodes d'analyses. Transmission de

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

puissance hydraulique et pneumatique. Techniques de l'ingénieur

[37] : PRYDE E.H, (1982). Vegetable oil standards. In: Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetables Oils as Fuels, Fargo, USA, , (ASAE Publication, 4-82),p.101-105. Saint Joseph: ASAE.

[38] : Denis, J., Briant, J., & Hipeaux, J. C. (1997). Physico-chemistry of lubricants. Analysis and tests; Physico-chimie des lubrifiants. Analyses et essais.

[39] : Zovi, O. (2009). Fonctionnalisation et photopolymérisation de l'huile de lin en vue de l'élaboration de nouveaux matériaux sans émissions de composés organiques volatiles (COV) (Doctoral dissertation, INSA de Rouen).

[40] : Université HAMIA, C. (2007). contribution a la composition et a l'étude de l'huile de fruits de l'arganier" argania spinosa. Ouargla Kasdi Merbah.

[41] : LION Ph, (1955).Travaux pratiques de chimie organique. Ed. Dunod, Paris

[42] : Gougam H., Baitech R. (2003). Recueil des travaux pratiques .Chimie des corps gras.Boumerdes.

[43] : Girard, P., Blin, J., Nganaoh, V. S., Sidibe, S., Kaboré, M., Brunshwig, C., ... & Omont, H. (2011). Guide technique pour une utilisation énergétique des huiles végétales dans les pays de la CEDEAO. l'Harmattan.

[44] : Guide de contrôle des huiles de friture. www. Mincommerce. gov. Dz.

[45] : AFNOR, & AFNOR. (1999). Corps gras, graines oléagineuses, produits dérivés—Tome 1: corps gras et produits dérivés.

[46] : Gerhard, K., Jon, V. G., & Jürgen, K. (2005). The biodiesel handbook. AOCS press.

[47] : Hou, C. T., & Shaw, J. F. (2008). Biocatalysis and bioenergy. John Wiley & Sons.

[48] : Knothe, G., & Razon, L. F. (2017). Biodiesel fuels. Progress in Energy and Combustion Science, 58, 36-59.

[49] : Tabatabaei, M., & Aghbashlo, M. (Eds.). (2018). Biodiesel: From Production to Combustion (Vol. 8). Springer.

[50] : Steenblik, R. (2007). Chapitre 2 Libéralisation des échanges de produits liés aux énergies renouvelables et de biens associés Ronald Steenblik Direction des Échanges de l'OCDE. Études de l'OCDE sur la politique commerciale Produits énergétiques et écologiques

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

Les avantages de la libéralisation des échanges: Les avantages de la libéralisation des échanges, 81.

[51] : Dunn, R. O. (2001). Alternative jet fuels from vegetable oils. Transactions of the ASAE, 44(6), 1751.

[52] : DUNN ROBERT, (2003). Biodiesel as a locomotive fuel in canada, rapport (TP 14106E) du Centre de développement des transports au Canada

[53] : Mittelbach, M., & Remschmidt, C. (2004). Biodiesel—The Comprehensive Handbook, published by M. Mittelbach, Karl-Franzens-Universität Graz, Graz, Austria.

[54] : MEDJAHED, O. (2012). SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE QUELQUES DÉRIVÉS DU CHROMÈNE, OBTENUS PAR IRRADIATION AUX MICRO-ONDES ET ULTRASONS (Doctoral dissertation, Université de Rouen).

[55] : Muthukumar, M., & Viswanathamurthi, P. (2010). Spectral, catalytic, and antifungal studies of ruthenium (II) chalcone complexes. Journal of Coordination Chemistry, 63(7), 1263-1272.

[56] : Chergui, D., Hamdi, M., Baboulène, M., Spéziiale, V., & Lattes, A. (1986). Réactivité des cinnamoyl-3 pyrones-2 vis à vis des amines primaires. Journal of heterocyclic chemistry, 23(6), 1721-1724.

[57] : Heistercamps, M., Maes, R., Mehaudens, L., & Robert, S. Les micro-ondes. Printemps des sciences 2002 L'énergie sous toutes ses formes Université libre de Bruxelles, 2002, p. 58-22.

[58] : Benosmane, N., Boutemur, B., Hamdi, S. M., & Hamdi, M. (2016). A convenient synthesis of pyrandione derivatives using P-toluenesulfonic acid as catalyst under ultrasound irradiation. Journal of Fundamental and Applied Sciences, 8(3), 826-838.

[59] : Hale, W. J. (1911). THE CONSTITUTION OF DEHYDROACETIC ACID. Journal of the American Chemical Society, 33(7), 1119-1135.

[60] : Djerrari, B., Essassi, E. M., Fifani, J., & Pierrot, M. (2001). 3-Méthyl-1-(pyridin-2-yl)-4-(1-pyridin-2-yl-3-méthyl-1H-pyrazol-5-yl)-2H-3-pyrazolin-5 (1H)-one. Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online, 57(11), o1126-o1127.

[61] : Durakovic, S.; Susnik, I. ; Golem, F. V. ; Durakovic, Z. ; a) Kemija u Insustriji, Croatia, 1994, 43(1), 7. b) Arhiv za Higijenu Rada Toksikologiju 1987, 38(4), 299.

[62] : Leadbeater, N. (2004). Making microwaves. Chemistry world, 1(1), 38-41.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [63] : Prakash, O., Kumar, A., Sadana, A., Prakash, R., Singh, S. P., Claramunt, R. M., ... & Elguero, J. (2005). Study of the reaction of chalcone analogs of dehydroacetic acid and o-aminothiophenol: synthesis and structure of 1, 5-benzothiazepines and 1, 4-benzothiazines. *Tetrahedron*, 61(27), 6642-6651.
- [64] : Shone, R. L., Deason, J. R., & Miyano, M. (1986). A short synthesis of elasnin. *The Journal of Organic Chemistry*, 51(2), 268-270.
- [65] : Aït-Baziz, N., Rachedi, Y., Hamdi, M., Silva, A. M., Balegrone, F., Thierry, R., & Sellier, N. (2004). 4-Hydroxy-6-methyl-3-(5-phenyl-2E,4E-pentadien-1-oyl)-2H-pyran-2-one: Synthesis and Reactivity with Amines. *Journal of heterocyclic chemistry*, 41(4), 587-591.
- [66] : Ichihara, A., Miki, M., Tazaki, H., & Sakamura, S. (1987). Synthesis of (\pm)-solanapyrone A. *Tetrahedron letters*, 28(11), 1175-1178.
- [67] : Knoevenagel, E. (1904). About the condensirende effect of organic bases. *Chem. Ber.*, 37, 4461-4463.
- [68] : Tykhanov, D. A., Sanin, E. V., Serikova, I. I., Yaremenko, F. G., & Roshal, A. D. (2011). Cinnamoyl pyrones in proton-donating media: Electronic structure and spectral properties of protolytic forms. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 83(1), 221-230.
- [69] : Srivastava, A., & Prasad, R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and sustainable energy reviews*, 4(2), 111-133.

Annexe

| CARACTERISTIQUES | UNITES | NORMES | LIMITES | | RESULTATS |
|----------------------------------|---------|---------|---------|-------|-----------|
| | | | MIN | MAX | |
| Couleur | - | NA 1145 | - | 2.5 | 0,5 |
| Densité à 15°C | - | NA 417 | 0.810 | 0.860 | 0.819 |
| Point éclair Pensky Martin (V.F) | °C | NA 2658 | 55 | - | 59 |
| Point d'écoulement | °C | NA 2660 | | | |
| Hiver du 01/11 au 30/03 | °C | | - | -12 | -24 |
| Été du 01/04 au 30/10 | °C | | - | -7 | |
| Viscosité à + 20°C | Cts | NA 1443 | - | 9.0 | 3.77 |
| Teneur en cendres | % Poids | NA 1660 | TND | | TND |
| Teneur en eau | % Vol | NA 421 | TND | | TND |
| Soufre total | Poids | NA 2810 | - | 0.25 | 0.021 |
| Distillation | 65% | - | 250 | - | 280 |
| | 90% | - | - | 350 | 340 |
| Point Final | - | NA 1445 | - | 390 | 359 |
| Indice de cétane | - | NA 8117 | 48 | - | 55 |

Conformité : Conforme a la Norme NA 8110 Quant aux Tests Réalisés Le Responsable du Laboratoire

Paramètres Physico-chimiques de gasoil selon la norme NA 8110

|  BRANCHE CARBURANTS | | Détermination du point d'écoulement Selon ASTM D 97 / NA 2660 | IT BC LB 31 D Page 6 sur 7 |
|---|--------------------------|--|-------------------------------|
| Bain | Température du bain (°C) | Température de l'échantillon (°C) | |
| 1 | 24 ± 1.5 | Début à 27 | |
| 2 | 0 ± 1.5 | 27 à 9 | |
| 3 | -18 ± 1.5 | 9 à -6 | |
| 4 | -33 ± 1.5 | -6 à -24 | |
| 5 | -51 ± 1.5 | -24 à -42 | |
| 6 | -69 ± 1.5 | -42 à -60 | |

Méthode d'utilisation de réfrigérant pour la détermination de point d'écoulement selon la norme ASTM D 97



BRANCHE CARBURANTS

**Méthode d'essai standard pour la
détermination de l'indice de cétane calculé
Selon ASTM D 976**

IT BC LB 62 C
Page 4 sur 4

IV. Mode opératoire :

L'indice de cétane calculé est déterminé par l'équation suivante :

$$IC = 454.74 - 1641.416 D + 774.74 D^2 - 0.554 B + 97.803 (\log B)^2$$

D = masse volumique à 15°C (méthode à l'aréomètre ou hydromètre digital)

B = température à 50 % corrigée à la pression atmosphérique (méthode de distillation à pression atmosphérique)

L'Indice de cétane selon la norme ASTM D 97

Résumé :

Cette étude a pour objectif la synthèse de biodiesel par trans-estérification d'une huile végétale Tournesol avec différents mode de chauffage : conventionnel et non-conventionnel par catalyse homogène basique suivant un Protocole expérimental bien définie. Le méthanolyse de l'huile végétale par les méthodes non conventionnelles de synthèse à savoir micro-ondes et ultra-sons donnent des rendements en biodiesel acceptables. Le biodiesel synthétisés a été caractérisé par différentes techniques d'analyse telles que : la chromatographie sur couche mince et la spectrométrie FTIR. De même les propriétés physico-chimiques de biodiesel déterminées selon la norme NA 8110 prouve que le biodiesel de synthèse est conforme.

Abstract :

This study aims at the synthesis of biodiesel by trans-esterification of a vegetable oil Sunflower with different heating mode: conventional and unconventional by basic homogeneous catalysis following a well-defined experimental Protocol. The methanol of vegetable oil by unconventional methods of synthesis, namely microwave and ultra-sound, give acceptable biodiesel yields. Synthesized biodiesel has been characterized by different analytical techniques such as: thin-layer chromatography and FTIR spectrometry. Similarly, the physico-chemical properties of biodiesel determined in accordance with NA 8110 prove that the synthetic biodiesel is compliant.

ملخص :

تهدف هذه الدراسة إلى توليف وقود الديزل الحيوي عن طريق الاسترة التبادلية لزيت عباد الشمس النباتي بأوضاع تسخين مختلفة: تقليدية وغير تقليدية عن طريق التحفيز المتجانس باستعمال أساس باتباع بروتوكول تجريبي محدد جيدًا. يعطي تفاعل الميثانول مع الزيت النباتي بطرق توليف غير تقليدية، وهي الميكروويف والصوت الفائق، مردود ديزل بيولوجي مقبول. تم تمييز الديزل الحيوي المصنع بتقنيات تحليلية مختلفة مثل: كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة وقياس الطيف FTIR. وبالمثل، فإن الخصائص الفيزيائية الكيميائية للديزل الحيوي التي تم تحديدها وفقًا لـ NA 8110 تثبت أن الديزل الحيوي الاصطناعي متوافق.