

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Ahmed Draïa Adrar



Faculté des Sciences et de la Technologie
Département d'Hydrocarbures et Energies Renouvelables

Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention du diplôme de Master en :

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Thème :

Production de biodiesel à partir d'huile de colza

Préparé par :

M. SOUFI Boudjema

Membres de jury d'évaluation :

M. HARROUZ Abdelkader	Président	Pr.	Univ. Adrar
M. KHELAFI Mostefa	Encadreur	Attaché de recherche	URER/MS-Adrar
M. DAHOU Mohamed El Amine	Co-encadreur	MCA	Univ. Adrar
M. BEKACHE Younes	Examineur	MAA	Univ. Adrar

Année Universitaire : 2021/202

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
People's Democratic Republic of Algeria

Ministry of Higher Education and
Scientific Research
University Ahmed Draia of Adrar
The central library



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة أحمد دراية- أدرار
المكتبة المركزية
مصلحة البحث البليوغرافي

شهادة الترخيص بالإيداع

انا الأستاذ(ة): خديجة موهبي
المشرف مذكرة للماستر الموسومة بـ: production de Biodiesel à partir
d'huile de Colza

من إنجاز الطالب(ة): صوفي بوجمعة
و الطالب(ة):

كلية: العلوم والتكنولوجيا
القسم: المحروقات والطاقت المتعددة
التخصص: هندسة كيميائية
تاريخ تقييم / مناقشة: 2022/06/06

أشهد ان الطلبة قد قاموا بالتعديلات والتصحيحات المطلوبة من طرف لجنة التقييم / المناقشة، وان المطابقة بين
النسخة الورقية والإلكترونية استوفت جميع شروطها.
ويمكنهم إيداع النسخ الورقية (02) والالكترونية (PDF).

- امضاء المشرف:

ادرار في: 2022/06/21

مساعد رئيس القسم:

عبد الحارث
مدير رئيس قسم المحروقات
والطاقات المتعددة
أ. حرور عبد القادر

ملاحظة: لا تقبل أي شهادة بدون التوقيع والمصادقة.

Résumé

Dans ce travail, on a synthétisé du biodiesel à partir d'huile de colza on utilisant le procédé de transestérification alcaline par voie homogène. L'extraction de l'huile de colza a été effectuée par la méthode Soxhlet on utilisant l'hexane comme solvant organique. L'huile et le biodiesel produits ont été caractérisés par des méthodes physico-chimiques à savoir ; la densité, la viscosité, l'indice d'acide, l'indice de saponification, l'indice de réfraction, l'indice d'iode, point d'éclair, point d'écoulement, point de trouble et Infra Rouge. Les résultats obtenus ont prouvé que l'huile de colza obtenu par extraction a un rendement de 34.5 % et que le rendement de biodiesel est de 94.10 % avec des caractéristiques conforme aux normes Américaines (ASTM).

Mots clés : Biodiesel, huile végétales, extraction des huiles, huile de colza, transestérification.

Summary

In this work, biodiesel was synthesized from rapeseed oil using the process of alkaline transesterification by homogeneous catalyst. The extraction of rapeseed oil was carried out by the Soxhlet method using hexane as the organic solvent. The oil and biodiesel produced have been characterized by physico-chemical methods, namely; density, viscosity, acid number, saponification index, refractive index, iodine number, flash point, pour point, cloud point and infrared. The results obtained proved that the rapeseed oil obtained by extraction has a yield of 34.5 % and that the biodiesel yield is 94.10 % with characteristics conforming to American standards (ASTM).

Keywords: Biodiesel, vegetable oil, oil extraction, rapeseed oil, transesterification.

ملخص

في هذا العمل تم تصنيع وقود الديزل الحيوي من زيت بذور اللفت باستخدام عملية الأستر القلوية بطريقة متجانسة. تم استخلاص زيت بذور اللفت بطريقة (Soxhlet) باستخدام الهكسان كمذيب عضوي. تميز الزيت والديزل الحيوي المنتجان بالخواص الفيزيائية والكيميائية وهي: الكثافة، اللزوجة، قرينة الحموضة، قرينة التصبن، معامل الانكسار، قرينة اليود، نقطة الوميض، نقطة الانسكاب، نقطة السحب والأشعة تحت الحمراء. أثبتت النتائج التي تم الحصول عليها أن زيت بذور اللفت الذي تم الحصول عليه عن طريق الاستخلاص له عائد 34,5 % وأن مردود الديزل الحيوي 94.10 % مع خصائص مطابقة للمواصفات الأمريكية (ASTM).

الكلمات المفتاحية: وقود الديزل الحيوي، الزيت النباتي، استخلاص الزيت، زيت بذور اللفت، الأستر التبادلية.

Remerciements

Avant tout, nous remercions en premier lieu Allah le tout puissant de nous avoir illuminée ouvert les voies du savoir, et pour nous avoir accordé la volonté et le courage pour élaborer ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de l'Unité de Recherche en Energies Renouvelables en Milieu Saharien d'Adrar (URERMS).

Nous exprimons nos remerciements les plus distingués à notre encadreur Mr. Khelafi Mostefa, attaché de recherche de l'URERMS pour son orientation, ses conseils, et son aide à progresser dans nos recherches grâce à son esprit critique et son soutien tout le long de la réalisation de ce modeste travail.

Je remercie aussi Tous les enseignants (es) et laborantins (es) de l'URERMS surtout Dr. Larbi Med Amin pour leur aide, et l'équipe de laboratoire de l'université d'Adrar.

Un grand merci au co-directeur, Dr. Dehou Med Amine, pour son ouverture et son esprit et pour avoir pris la peine de suivre, de conseiller, d'orienter, d'orienter et d'encourager.

Comme nous tenons à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Enfin, nous remercions tous ceux qui de près ou de la loin ont contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicace

Grâce à Allah, le Tout-Puissant

Je dédie le fruit de cet humble travail à

Mes chers parents

*Ma mère ma source de tendresse et la
femme la plus patiente dans le monde*

*Mon très cher père pour tout son
soutien pendant ma vie*

*Pour tous leurs sacrifices, leurs
encouragements, leur attention et leur
soutien moral. Ils ont été un réconfort
constant, tout au long de mes études. Que
Dieu prolonge leurs vies.*

*Ma femme bien-aimée, partenaire de ma
vie.*

*Mes enfants, le secret de mon bonheur : la
princesse Fatima al-Zahra, le héros
Mohammad Ayoub et le petit poussin
Mohammad Abdellah.*

Mes frères et sœurs, chacun en son nom.

Toute la famille de « SOUFI »

*Tous mes professeurs, mes amis, mes
collègues et à toute ma promotion Génie
chimique 2022.*

LISTE DES ABREVIATIONS

Abréviation	La signification
ETBE	Ethyl-tertio-butyl-éther
EMHV	Ester Méthylique d'Huile Végétale
EEHV	Ester éthylique d'Huile Végétale
EAHV	Ester allylique d'huile végétale
ρ_h	Masse volumique d'huile (g/cm ³).
HV	Huile végétale
HVB	Huile Végétale Brute
HVP	Huile Végétale pure
MES	Esters méthyliques
CTL	Coal To Liquid
BTL	Biomass To Liquid
GTL	Gas To Liquid
AG	Acide gras
TG	Triglycéride
DG	Diglycéride
MG	Monoglycéride
GL	Glycérol
I _A	L'indice d'acide.
I _S	L'indice de saponification
I _E	L'indice d'ester
I _i	L'indice d'iode
n_d^{20}	L'indice de réfraction à 20 °C
d^{20}	La densité relative à 20 °C
IR	Infrarouge
PCI	Pouvoir calorifique inférieur
IFP	Institut Français du Pétrole
ml	Milli litre unité de volume
g	Gramme
N	Normalité
S	Stade

LISTE DES FIGURES

Numéro de figure	Titre de figure	Page
Figure I. 1	Biocarburants de première generation	5
Figure I. 2	Biocarburants de deuxième génération	7
Figure I. 3	Biocarburants de troisième génération	7
Figure I. 4	Techniques d'obtention du biodiesel	9
Figure I. 5	Schéma principale de la réaction de transestérification	11
Figure I. 6	Equation de la transestérification	15
Figure I. 7	Réactions successives de la transestérification.	16
Figure I. 8	Mécanisme de la réaction de transestérification d'huile végétale par le méthanol catalysée par une base	16
Figure II. 1	Structures des glycérides	24
Figure II. 2	Configuration des acides gras saturés et des trois différentes séries d'acides gras insaturés	25
Figure II. 3	Composition panoramique des corps gras	30
Figure II. 4	Diagramme représentant la composition de l'huile végétal	34
Figure II. 5	Les étapes d'extraction d'huile brute	39
Figure II. 6	Diagramme des étapes de raffinage des huiles	42
Figure II. 7	Images correspondantes au plante de colza	43
Figure II. 8	Les différents stades repères du colza	46
Figure III.1	Montage d'un appareil de soxhlet.	53
Figure IV.1	Spectres IR d'huile de colza.	75
Figure IV.2	Spectre IR du biodiesel produit à partir de l'huile de colza.	75

LISTE DES PHOTOS

Numéro de photo	Titre de photo	Page
Photo III.1	Images correspondantes au graines de colza avant et après le broyage.	52
Photo III.2	L'extraction d'huile de colza par Soxhlet.	54
Photo III.3	Séparation d'huile de colza par rota-vapeur.	54
Photo III.4	Densimètre utilisé pour la mesure de la densité.	55
Photo III.5	Mesure de la viscosité à l'aide d'un viscosimètre.	56
Photo III.6	Titration d'huile de colza pour l'acidité.	58
Photo III.7	Titration d'huile de colza (avant et après) pour Is.	59
Photo III.8	Spectroscopie infrarouge (Agilent Cary 660 FTIR).	64
Photo III.9	Les différentes étapes de synthèse de biodiesel.	66

LISTE DES TABLEAUX

Numéro de tableau	Titre de tableau	Page
Tableau I.1	Propriétés physiques comparées entre les huiles, leurs esters correspondants et du gazole	12
Tableau I.2	Capacité mondiale de production du biodiesel depuis 2004	14
Tableau I.3	Transestérification en milieu basique de diverses huiles	18
Tableau I.4	Transestérification en milieu acide de diverses huiles.	19
Tableau II.1	principaux acides gras saturés	26
Tableau II.2	Principaux acides gras insaturés	27
Tableau II.3	Pourcentage des acides gras dans quelques huiles végétales	33
Tableau II.4	Diversité des huiles de colza « taillées sur mesure »	48
<u>Tableau III.1</u>	Produits et matériels utilisés	51
Tableau III.2	Matériels et produits utilisés	65
Tableau III.3	Quantités des réactifs utilisés pour la transestérification	65
Tableau IV.1	Les caractéristiques physico-chimiques d'huile de colza	71
Tableau IV.2	Les caractérisations du biodiesel obtenu	73

SOMMAIRE

Résumé.....	I
Liste des abréviations.....	II
Liste des figures.....	III
Liste des photos.....	IV
Liste des tableaux.....	V
Introduction générale	1

Chapitre I: généralités sur les de biocarburants et les biodiesels

1. Biocarburant.....	3
1.1. Définition de biocarburant	3
1.2. Les différentes générations de biocarburants.....	3
1.2.1. Biocarburants de première génération	3
1.2.1.1. Filière huile.....	3
1.2.1.2. Filière alcool	4
1.2.1.3. Filière gaz	5
1.2.1.4. La filière charbon de bois ou biocarburant solide.....	5
1.2.2. Biocarburants de deuxième génération	5
1.2.2.1. La filière biochimique (voie biochimique)	6
1.2.2.2. La filière thermochimique	6
1.2.3. Biocarburants de troisième génération	7
1.3. Les avantages et inconvénients des biocarburants	8
1.3.1. Les avantages	8
1.3.2. Les inconvénients	8
2. Biodiesel	9
2.1. Définition de biodiesel	9
2.2. L'utilisation du biodiesel	9
2.3. Les méthodes de production de biodiesel	10
2.4. Les différentes étapes de production de biodiesel.....	10
2.5. Critères de choix de l'huile.....	11
2.6. Propriétés physiques comparées des huiles, de leurs esters (biodiesel) et du	
Gazole.....	11
2.7. Le biodiesel dans le monde.....	13
3. La transestérification.....	15

3.1. Historique	15
3.2. Définition.....	15
3.3. Mécanisme de la réaction de transestérification.....	16
3.4. Les facteurs influençant de la réaction de transestérification	17
3.4.1. Catalyse	17
3.4.1.1. Les catalyseurs basiques	17
3.4.1.2. Les catalyseurs acides	18
3.4.1.3. Les catalyseurs enzymatiques	19
3.4.2. La nature d'alcool	20
3.4.3. Influence du rapport molaire alcool/huile.....	20
3.4.4. Influence de la température et du temps de reaction	20
3.4.5. Influence de la vitesse d'agitation.....	21
3.5. But de la réaction d'estérification	21

Chapitre II : Généralités sur les corps gras et les huiles végétales

1. Généralités sur les corps gras.....	23
1.1. Historique	23
1.2. Définition.....	23
1.3. Composition des corps gras.....	24
1.3.1. Lipides simple.....	24
1.3.1.1. Glycérides.....	24
1.3.1.2. Cérides.....	24
1.3.1.3. Stérides.....	24
1.3.1.4. Acides gras.....	24
1.3.1.4.1. Définition.....	24
1.3.1.4.2. Principaux constituan.....	25
1.3.2. Lipides complexes.....	27
1.3.2.1. Phospholipides.....	27
1.3.2.2. Insaponifiables.....	28
1.3.2.2.1. Les sterols.....	28
1.3.2.2.2. Les Tocophérols.....	28
1.3.2.2.3. Les caroténoïdes.....	28
1.3.2.3. Les cires.....	28
1.3.2.4. Les pigments.....	28

1.3.2.4.1. Caroténoïdes.....	29
1.3.2.4.2. Chlorophylles.....	29
1.4. Propriétés physico-chimiques des corps gras.....	30
1.4.1. Propriétés physiques.....	30
1.4.1.1. État naturel et aspect.....	30
1.4.1.2. Densité.....	30
1.4.1.3. Le point de fusion.....	30
1.4.1.4. Solubilité.....	30
1.4.1.5. Viscosité.....	31
1.4.2. Propriétés chimiques.....	31
1.4.2.1. Hydrolyse et saponification.....	31
1.4.2.2. Hydrogénation.....	31
1.4.2.3. Transestérification.....	31
2. Généralité sur Les huiles végétales.....	31
2.1. Définition.....	31
2.2. Composition chimique des huiles végétales.....	32
2.2.1. La fraction saponifiable.....	32
2.2.2. La fraction insaponifiable.....	34
2.3. Les caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales.....	35
2.4. Les utilisations des huiles végétales.....	35
2.4.1. Utilisations des huiles végétales comme biocarburant.....	35
2.4.2. Les utilisations d'ordre alimentaires.....	35
2.4.3. Les autres utilisations industrielles.....	35
2.5. Technologie de fabrication des huiles.....	36
2.6. Principes généraux de la trituration.....	36
2.6.1. Nettoyage.....	36
2.6.2. Séchage.....	36
2.6.3. Décorticage.....	37
2.6.4. Broyage.....	37
2.7. Procédé Extraction des huiles.....	37
2.7.1. Extraction par la presse.....	37
2.7.2. L'extraction par solvant.....	37
2.7.2.1. Propriétés du solvant d'extraction idéal.....	38
2.8. Le raffinage des huiles végétales.....	40

2.8.1. Présentation du procédé de raffinage.....	40
2.8.2. Objectif du raffinage.....	40
2.8.3. Les types de raffinage.....	40
2.8.4. Les étapes de raffinage.....	40
3. Le Colza (Brassica napus L).....	42
3.1. Biologie du Colza.....	42
3.1.1. Description générale.....	42
3.1.2. Variétés	43
3.1.3. Identification visuelle de la graine de colza	44
3.1.4. Culture	45
3.2. Utilisations de colza.....	46
3.2.1. Alimentation humaine.....	46
3.2.2. Alimentation animale.....	47
3.2.3. Plante mellifère.....	47
3.2.4. Engrais vert.....	47
3.2.5. Biocarburant.....	47
3.2.6. Usages industriels.....	48

Chapitre III : Partie expérimentale

1. Introduction.....	50
2. Matériels et méthodes.....	50
2.1. Extraction de l'huile des graines de colza.....	50
2.1.1. Préparation de l'échantillon.....	51
2.2. Procédés d'extraction.....	51
2.2.1. Extraction par solvant (Soxhlet).....	51
2.3. Les caractéristiques physico-chimiques d'huile de colza.....	53
2.3.1. Caractères physiques.....	53
2.3.1.1. La densité	53
2.3.1.2. La viscosité.....	55
2.3.1.3. Indice de réfraction	56
2.3.2. Caractères chimiques.....	57
2.3.2.1. Indice d'acide (ISO 660 deuxième édition 15-05-1996).....	57
2.3.2.2. Indice de saponification (AFNOR T60 206).....	58

2.3.2.3. Indice d'ester	59
2.3.2.4. Indice d'iode	59
2.4. Spectroscopie infrarouge (FTIR).....	62
2.5. La transestérification.....	63
2.5.1. Protocole de synthèse de biodiesel.....	63
2.5.2. Calcule le rendement de biodiesel.....	65
2.5.3. Caractérisation physiques du biodiesel obtenu	65

Chapitre IV : Résultate et discussion

1. Calcule le rendement d'huile de colza.....	68
2. Les caractéristiques physicochimiques d'huile de colza.....	68
2.1. La densité.....	68
2.2. La viscosité.....	68
2.3. L'indice de réfraction.....	68
2.4. L'indice d'acide.....	69
2.5. L'indice de saponification.....	69
2.6. L'indice d'ester.....	69
2.7. L'indice d'iode.....	70
3. Calcule du rendement de biodiesel.....	71
4. Caractérisation du biodiesel obtenu.....	71
4.1. La densité	71
4.2. La viscosité.....	71
4.3. L'indice de réfraction.....	72
4.4. Le point d'écoulement	72
4.5. Le point d'éclair.....	72
4.6. Le point de trouble	72
5. Spectroscopie infrarouge (FTIR) d'huile de colza et sont biodiesel.....	73
Conclusion générale.....	76

Référence bibliographique



Introduction

Générale

Dans notre monde, et avec le développement continu de l'industrie et des transports. La demande en énergie est en accroissement jour après jour. Le pétrole, voire tous les combustibles fossiles (gaz naturel, charbon et pétrole), fournissent actuellement la quasi-totalité de cette énergie. Or ces ressources ne sont pas renouvelables et leur consommation au rythme actuel mènera à la disparition des réserves dans quelques dizaines d'années.

La biomasse est l'une des ressources énergétiques renouvelables les plus prometteuses, d'autant plus lorsqu'il s'agit de déchets agricoles ou forestiers pour leur disponibilité et la non concurrence avec la chaîne alimentaire. Elle est exploitée de différentes manières pour la production d'une panoplie de produits, essentiellement les biocarburants, mimant le raffinage du pétrole. Bien qu'en termes de faisabilité industrielle rien n'est encore réalisé, les filières de biocarburants seront démontrées à court terme. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons à la production de biocarburants par voie chimique, et les filières actuelles de biocarburants (première génération) qui connaissent un développement véritable apparaissent très insuffisantes. Mais, des travaux en cours sur des filières de production dites de seconde génération permettront aux biocarburants d'occuper une plus grande part dans la consommation totale d'énergie (**Boulghiti et Hachemi, 2020**).

Le biodiesel est un remplacement mieux que le pétrole et propre en plus. La fabrication du biodiesel est une alternative de production de combustibles propres, biodégradables, renouvelables et non toxiques.

Le biodiesel peut être produit à partir d'huile végétale, de graisse animale par une réaction chimique appelée transestérification avec des alcools et des catalyseurs, Étant donné que les huiles végétales sont actuellement la principale source de matières premières dans la production commerciale de biodiesel.

En plus des carburants de remplacement, le biodiesel est généralement considéré comme un additif de lubrification pour le diesel pétrolier. Parce que le biodiesel est miscible avec du diesel pétrolier dans toutes les proportions, une addition de seulement 1 % en volume de biodiesel au diesel pétrolier améliore la propriété lubrifiante du diesel pétrolier (**Bendiaf, 2018**).

L'objectif global de cette étude est la production de biodiesel à partir de l'huile de Colza à l'échelle de laboratoire. D'un point de vue méthodologique, nous allons procéder dans un premier temps à une revue bibliographique sur les biocarburants, le biodiesel et les huiles végétales ; Ensuite à une partie expérimentaux et les calculs, les résultats obtenus et les discussions. Enfin, une conclusion quant au travail réalisé est présentée suivie des perspectives.



**Chapitre I :
Généralités sur les
biocarburants et le
biodiesel**

4. Biocarburant

4.1. Définition de biocarburant

Les biocarburants sont des produits énergétiques d'origine végétale ou animale utilisés comme source d'énergie pour les moteurs des véhicules automobiles. L'expression «Biocarburant» (du grec bios, vie, vivant et du latin carbo, charbon, carbone). Le préfixe bio précise simplement que le carburant est d'origine biologique, produit au départ de matière vivante, animale ou végétale. Lorsque ces produits énergétiques sont utilisés pour le chauffage, ils sont considérés comme combustibles (Annou et Chibani, 2016).

4.2. Les différentes générations de biocarburants

On distingue généralement trois générations de biocarburants, qui se différencient par la nature de la biomasse utilisée pour leur production :

4.2.1. Biocarburants de première génération

Il existe classiquement trois grandes filières de biocarburants de 1^{ère} génération : l'huile, l'alcool et le gaz.

4.2.1.1. Filière huile

On cherche à adapter le biocarburant(ou agrocarburant) par transformation chimique pour obtenir du biodiesel.

Les huiles végétales s'obtiennent classiquement par simple pressage des graines oléagineuses telles que (colza, le tournesol, le soja, graines coton, ... etc.).

Deux grandes voies d'utilisation sont ouvertes (Boulghiti et Hachemi, 2020) :

- **L'huile végétale pure ou huile végétale brute (HVP ou HVB) :** C'est-à-dire le produit direct du pressage de la graine (de colza ou de tournesol). L'huile extraite des cultures oléagineuses peut, après filtration, être utilisée directement dans les moteurs diesel (mélangée au diesel ou pure). Certaines adaptations des véhicules sont nécessaires en cas de mélange au de-là de 30 % d'huile. L'huile peut aussi être transformée en biodiesel par transestérification. Celui-ci est utilisé dans les moteurs diesel en mélange ou pur, généralement sans adaptations des moteurs.
- **L'ester méthylique d'huile végétale (EMHV) :** Obtenu en faisant réagir de l'huile de colza ou de tournesol (qui sont en fait des acides gras) avec de l'alcool méthylique (transestérification). Cette opération permet de fabriquer un sous-produit du glycérol,

encore appelé glycérine. L'EMHV est rarement utilisé pur, mais le plus souvent par incorporation au diesel dans des proportions de 5 à 30 %, pour donner ce qui est appelé en France le Diester.

4.2.1.2. Filière alcool (Berna, 2009)

Cette filière comprend le bioéthanol, l'ETBE, le bio-butanol et le méthanol.

a) Le bioéthanol : Il est produit par fermentation soit des sucres simples issus des plantes (betteraves, cannes à sucre) soit de l'amidon issu de céréales (blé, maïs) par des levures. Il peut être mélangé directement à l'essence à des teneurs allant de 5 à 26 % et à des taux encore plus élevés pour les véhicules dits "flexibles". Une petite proportion d'éthanol peut aussi être ajoutée dans du gazole mais cette pratique est peu fréquente. En Europe, l'éthanol est le plus souvent incorporé à l'essence après transformation en ETBE (éthyle tertio butyle éther).

b) L'éthyle-tertio-butyle-éther (ETBE) : Est un dérivé de l'éthanol. Il est obtenu par réaction entre l'éthanol et l'isobutane (obtenu lors du raffinage du pétrole) et est utilisé comme additif à hauteur de 15 % à l'essence. Le mélange ETBE/essence possède une tension de vapeur plus faible que celle du mélange éthanol/essence, et répond ainsi aux spécifications de l'essence. L'incorporation de l'ETBE présente les avantages suivants :

- Pas de problème de volatilité ;
- Un gain d'indice d'octane élevé ;
- Une parfaite tolérance à l'eau.

c) Le bio-butanol (ou alcool butylique) : Est obtenu par voie enzymatique à partir des sucres en butanol-1 (fermentation acétonobutylique). L'idée motrice de l'utilisation de bio-butanol en substitution avec l'essence est de profiter de ses avantages physiques pour contourner les difficultés liées à l'usage de l'éthanol (volatilité, agressivité vis-à-vis de certains plastiques utilisés dans l'industrie automobile). Le bio-butanol peut être utilisé en tant que carburant en mélange avec l'essence à hauteur de 10 % du volume sans adaptation du moteur. Il peut également être utilisé en mélange avec l'éthanol et l'essence voire même le gazole. Les unités de production du bio-éthanol peuvent être adaptées pour produire le bio-butanol.

d) Le méthanol (ou "alcool de bois"), obtenu à partir du méthane est aussi utilisable, en remplacement partiel (sous certaines conditions) de l'essence comme additif dans le gazole, ou, à terme, pour certains types de piles à combustibles. Le méthanol est cependant très toxique pour l'homme.

4.2.1.3. 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 en absence d'oxygène, de n'importe quel matériau organique : déchets alimentaires, déchets de bois, paille, produits des cultures, ...etc. Ce méthane peut être utilisé pur dans des moteurs à allumage commandé "technologie 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 (**Boulghiti et Hachemi, 2020**).

4.2.1.4. La filière charbon de bois ou 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 (**Boulghiti et Hachemi, 2020**).

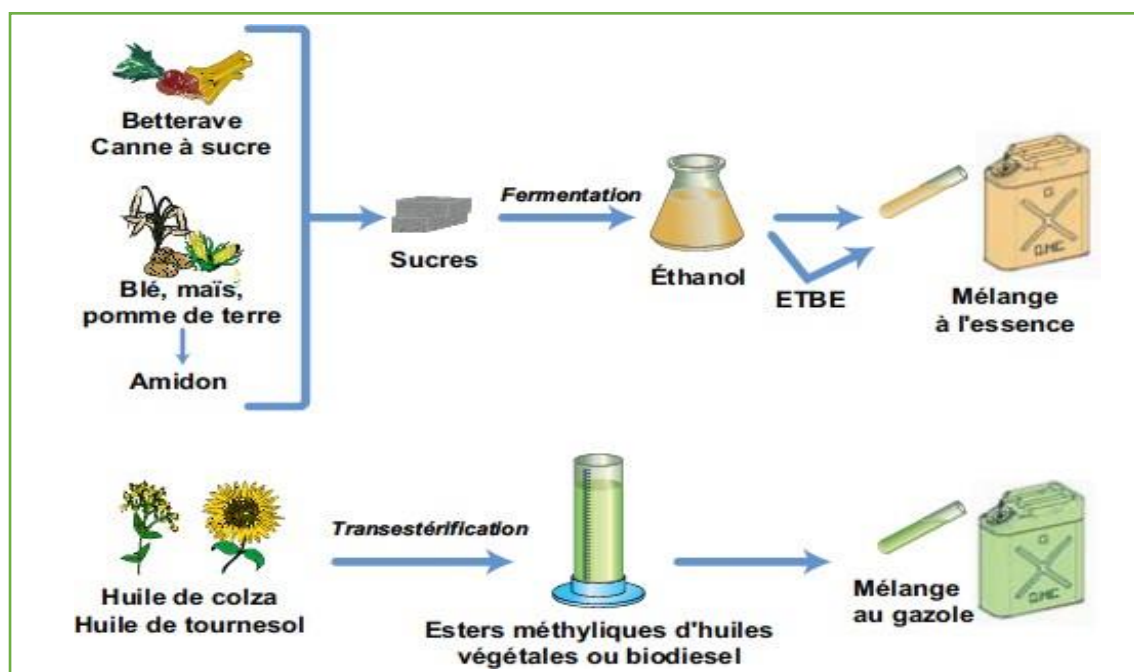


Figure I.1 : Biocarburants de première génération (Site internet.1).

4.2.2. Biocarburants de deuxième génération

Les biocarburants de 2^{ème} génération sont les biocarburants cellulosiques à base de matériaux obtenus à partir de cultures non alimentaires (bois, feuilles, paille, ... etc.). Il y a deux filières de production possible : la filière biochimique de production d'éthanol cellulosique et la filière thermochimique de production de carburant diesel de synthèse.

4.2.2.1. La filière biochimique (voie biochimique)

Il s'agit de la production d'éthanol cellulosique par fermentation. Cette voie s'effectue en 3 grandes étapes. Des trois constituants majeurs de la biomasse lignocellulosique (cellulose, hémicelluloses et lignine) seule la cellulose est aujourd'hui transformable en éthanol. Une première étape consiste donc à extraire la cellulose puis à la transformer en glucose par hydrolyse à l'aide d'enzymes (les enzymes produites dans des réacteurs à partir de microorganismes (par exemple le champignon *trichoderma reesei*) sont capables de dégrader naturellement la cellulose en glucose). Le glucose est ensuite fermenté par des levures en éthanol. Enfin l'éthanol est purifié par distillation et déshydratation (**Berna, 2009**).

4.2.2.2. La filière thermochimique

La voie thermochimique est ainsi nommée car elle repose sur le craquage des molécules sous l'action de la chaleur dans différentes conditions physicochimiques de transformation. Dans le cadre de la production de biocarburants de deuxième génération, cette voie de conversion vise à convertir la biomasse lignocellulosique en deux gaz élémentaires : le monoxyde de carbone (CO) et l'hydrogène (H₂). Ce mélange gazeux, nommé gaz de synthèse, est obtenu par vaporeformage pour des molécules légères (parexemple, méthane et éthanol) ou par gazéification pour tout type de charge. Le gaz de synthèse est purifié et ajusté, puis utilisé pour synthétiser des carburants liquides, en particulier par la synthèse de (Fischer-Tropsch) qui permet de produire notamment des hydrocarbures 18. Des procédés thermochimiques permettent aussi de transformer la biomasse lignocellulosique en huiles qui pourraient être raffinées (upgrading) pour une utilisation directe comme carburant ou gazéifiées pour obtenir du gaz de synthèse, puis synthétiser des carburants liquides. Ces différentes étapes illustrent pourquoi les carburants obtenus par ces procédés sont qualifiés de carburants de synthèse. Ceux-ci peuvent être de type CTL (coal to liquid), GTL (gas to liquid) ou BTL (biomass to liquid) suivant qu'ils sont respectivement obtenus à partir de charbon, de gaz ou de biomasse (**Boulghiti et Hachemi, 2020**).

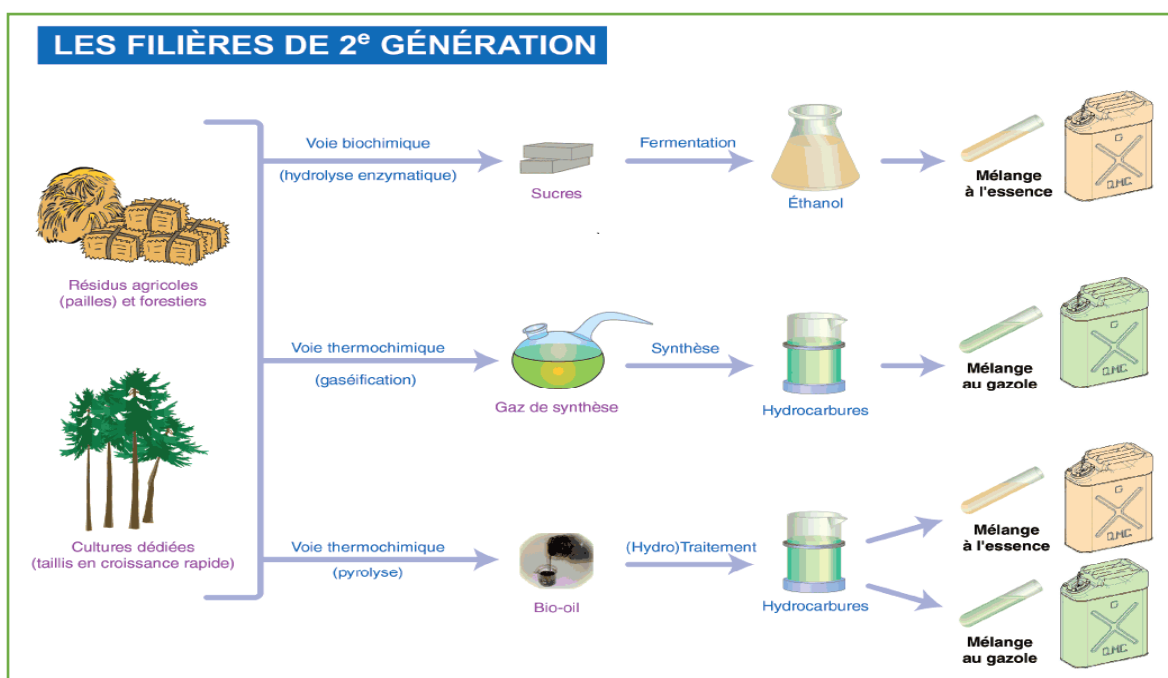


Figure I.2 : Biocarburants de deuxième génération (Site internet.1).

4.2.3. Biocarburants de troisième génération (Boulghiti et Hachemi, 2020)

Biocarburants créés à partir d’huile produite par des micro-algues. Parmi les avantages de cette génération la diminution de la concentration du CO₂ dans l’atmosphère puisque ces micro-organismes ont en besoin comme source d’énergie et aussi le taux élevé de développement des micro-algues. Les biocarburants de troisième génération sont produits à partir de micro-algues riches en lipides. Elles peuvent accumuler entre 60 et 80 % de leur poids en acides gras, ce qui pourrait laisser présager une production annuelle d'une trentaine de tonnes d'huile par hectare. A titre de comparaison, le rendement du colza est 30 fois inférieur.



Figure I.3 : Biocarburants de troisième génération (Site internet.1).

4.3. Les avantages et inconvénients des biocarburants (Annou et Chibani, 2016)

4.3.1. Les avantages

- **Renouvelables** : il faut des milliers d'années pour produire des combustibles fossiles tandis que la matière première des biocarburants est renouvelable beaucoup plus rapidement ;
- **Sécurité** : en réduisant la dépendance sur les sources d'énergies étrangères, les pays peuvent protéger l'intégrité de leurs ressources énergétiques et se libérer des influence extérieures ;
- **Biodégradabilité**: les biocarburants sont facilement biodégradables et beaucoup moins dangereux à manipuler que les carburants traditionnels ;
- **Faible émission de carbone** : lorsque les biocarburants sont brûlés, ils produisent significativement moins de carbone et beaucoup moins de toxine. C'est une alternative plus sûre pour préserver la qualité atmosphérique.

4.3.2. Les inconvénients

- **Production d'énergie** : les biocarburants ont un rendement énergétique plus faible que les carburants traditionnels et nécessitent donc une plus grande quantité pour produire le même niveau d'énergie ;
- **Coût élevé** : raffiner les biocarburants pour produire de l'énergie plus efficace et construire des usines de fabrication nécessaires pour augmenter les quantités de biocarburants nécessitera un investissement initial important ;
- **Les prix de l'alimentation** : certaines cultures vivrières pourraient être utilisées pour l'alimentation et pour les biocarburants (exemple du maïs). La demande augmentant, les prix risquent de s'accroître également ;
- **Disponibilité** : les biocarburants ne sont pas encore disponibles facilement pour les consommateurs et la plupart des véhicules ne sont pas équipés pour fonctionner avec des biocarburants ;
- **Odeur** : selon le type de biocarburant, on est parfois confronté lors de la production à des odeurs indésirables.

5. Biodiesel

5.1. Définition de biodiesel

Le biodiesel est un mélange constitué d'esters éthyliques ou méthyliques d'huile végétale (EEHV ou EMHV) ou de gras animal. Contrairement au pétro-diesel, qui est formé de plusieurs hydrocarbures composés uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène, le biodiesel contient de l'oxygène. Le biodiesel est par ailleurs biodégradable, ce qui n'est pas le cas du pétro-diesel.

Le biodiesel est élaboré à partir de substrats riches en matières grasses tels que les huiles végétales, les huiles de cuisson usées et le gras animal (Chaib et Khenfer, 2013).

Le biodiesel est un carburant renouvelable propre, a récemment été considéré en tant que meilleur candidat pour une substitution de gazole parce qu'il peut être employé dans n'importe quel moteur à allumage par compression sans le besoin de modification (Figure I. 4).

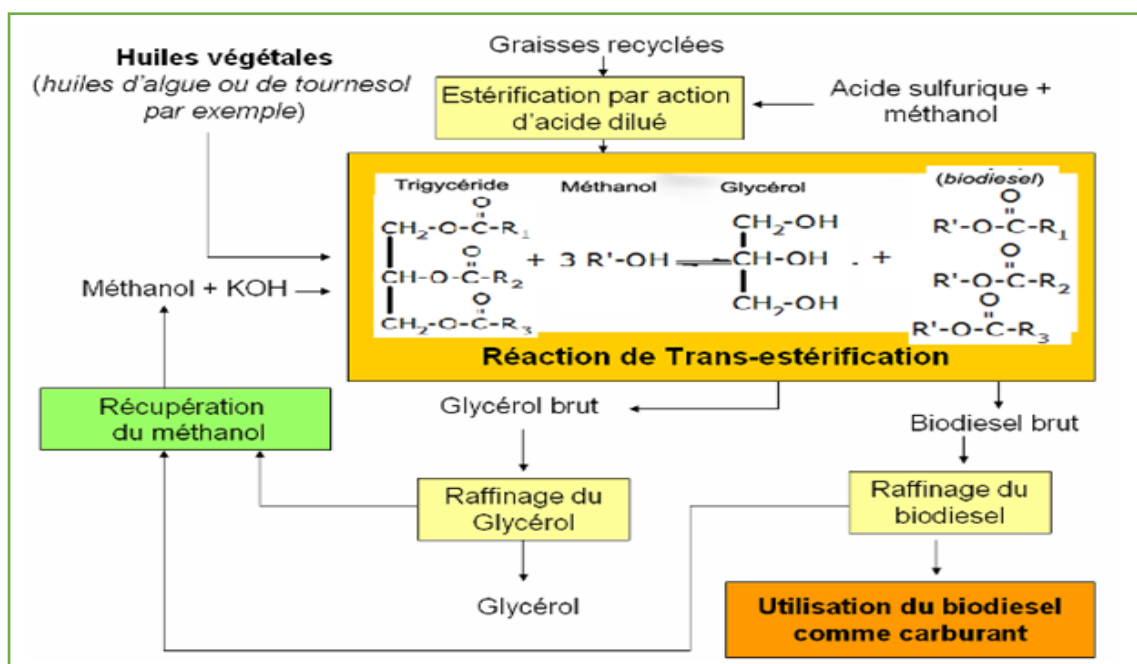


Figure I.4 : Techniques d'obtention du biodiesel (Annou et Chibani, 2016)

5.2. L'utilisation du biodiesel

Bien qu'il puisse être employé à l'état pur, le biodiesel est généralement mélangé avec le diesel dérivé du pétrole (pétro-diesel). Les mélanges de biodiesel pétro-diesel sont identifiés par l'abréviation « Bxx », où « xx » indique le pourcentage de biodiesel dans le mélange. Ainsi, un carburant B20 contient 20 % de biodiesel et 80 % de pétro-diesel alors qu'un carburant B100 correspond au biodiesel pur. Plusieurs types de mélange sont commercialisés dont les plus fréquents sont le B2, B5, B20 et B100 (Chaib et Khenfer, 2013).

5.3. Les méthodes de production de biodiesel

Beaucoup de travaux ont été effectués dans le but de produire des dérivés des huiles végétales ayant des propriétés et performances assez voisines de celles du diesel. On distingue quatre méthodes principales de production de dérivés d'huiles végétales :

- Microémulsion ;
- Pyrolyse ;
- Dilution ;
- Transestérification.

La transestérification est la méthode préférable ; une leurs avantages. Elle consiste à mélanger l'huile et l'alcool en présence d'un catalyseur, cette réaction est généralement effectuée à une température modérée entre 20 à 80 °C sous une pression atmosphérique

5.4. Les différentes étapes de production de biodiesel

Il existe cinq étapes comme suivant (Aouchar et Guermache, 2017) :

1^{ère} étape, mélange des réactifs : Pour la production du biodiesel, les réactifs mis en jeu l'huile et l'alcool (méthanol ou éthanol) sont introduits, puis mélangés dans la cuve servant de réacteur en présence du catalyseur. Selon la configuration du réacteur, les réactifs sont introduits soit directement dans la même cuve, soit de manière séparée dans différentes cuves puis mélangés dans la cuve contenant l'huile ;

2^{ème} étape, transestérification : Une fois le mélange huile, alcool est dans le réacteur, le processus de la réaction de transestérification se déclenche pendant un certain temps. Un système de chauffage du réacteur et de l'agitation est nécessaire pour la réaction. À la fin de la réaction, l'huile passe à l'état d'ester avec changement de ses propriétés physico-chimiques : la viscosité, la densité et la masse molaire ;

3^{ème} étape, décantation : Après la formation des esters au cours de la transestérification, une étape de décantation du produit est nécessaire pour séparer le biodiesel du glycérol. Le glycérol plus dense que le biodiesel qui se décante dans le bas du récipient. La décantation peut s'effectuer dans le réacteur par gravité, ou dans des décanteurs statiques ou par des centrifugeuses pendant deux à trois heures de temps ;

4^{ème} étape, lavage du biodiesel : L'élimination des impuretés telle que la glycérine résiduelle, l'excès d'alcool, les traces de catalyseurs, savons et sels formés par la catalyse homogène. Cette opération s'effectue par lavage du biodiesel à l'eau, pendant 24 heures ;

5^{ème} étape, séchage du biodiesel : Le séchage permet d'évacuer l'eau présente. Elle est le plus souvent réalisée par chauffage à une forte température du biodiesel lavé, La température de séchage pouvant atteindre 140 °C en procédé continu par catalyse homogène.

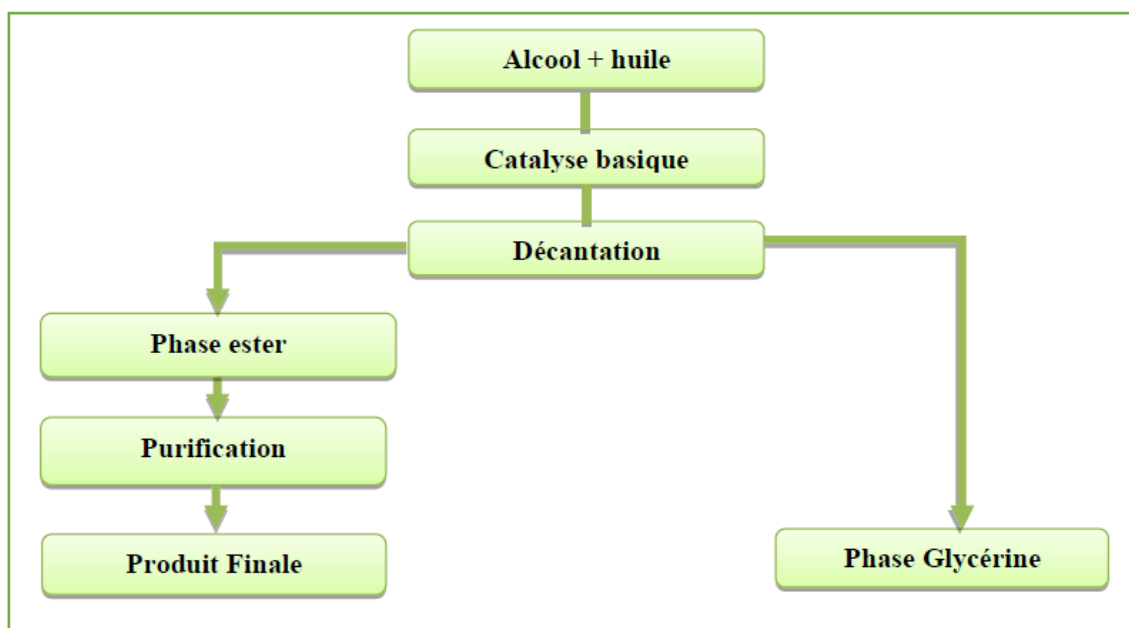


Figure I.5: Schéma principale de la réaction de transestérification (Annou et Chibani, 2016).

5.5. Critères de choix de l'huile (Chaib et Khenfer, 2013)

La source de biodiesel doit répondre le plus possible à deux critères très importants :

- Bas prix de production ;
- Une large échelle de production.

Le prix des huiles comestibles, comme l'huile de soja par exemple, est plus élevé que le diesel. C'est pourquoi les déchets d'huiles végétales et les huiles végétales non comestibles sont préférés comme source de corps gras pour la production du biodiesel. On peut même utiliser les huiles de friture, d'équarrissage, des huiles animales variées, comme les huiles de poisson, et même des graisses, car pour les esters formés avec ces huiles là, on peut gagner plus de 10 °C en point d'écoulement.

D'autre part, pour choisir la source de biodiesel, il est important de prendre en considération le pourcentage d'huile dans la plante et le rendement d'huile par hectare.

5.6. Propriétés physiques comparées des huiles, de leurs esters (biodiesel) et du gazole

Le tableau ci-dessous compare certaines propriétés physiques du gazole à celles des huiles et de leurs esters (Berna, 2009).

Tableau.I.1 : Propriétés physiques comparées entre les huiles, leurs esters correspondants et du gazole (Berna, 2009).

Huile ou ester	Densité (g/ml)	Viscosité à 37.8 °C (mm ² /s)	Indice de cétane	Point de trouble (°C)	Point d'éclair (°C)	PCI (MJ/kg)
Gazole de référence	0.832	1.6-6.0	45.0	- 17.8	46	35.3
Huile d'arachide	0.921	41.2	41.5	+ 3	237	34.1
Ester méthylique d'arachide	0.883	4.9	54.0	+ 5	176	33.6
Huile de soja	0.923	36.8	38.5	- 4	219	34.0
Ester méthylique de soja	0.885	4.5	45.0	+ 1	178	33.5
Huile de palme	0.918	39.6	42.0	+ 31	267	35.0
Ester méthylique de palme	0.880	5.7	62.0	+ 13	164	33.3
Huile de tournesol	0.924	37.1	35.5	- 5	232	34.0
Ester méthylique de tournesol	0.880	4.6	49.0	+ 1	183	33.5
Huile de colza	0.92	30.2 à 40°C	35		Décomposition > 320	37.7
Ester méthylique de colza	0.88-0.885	4.5 à 40°C	51		170 - 180	39.96

On remarque que les propriétés de l'ester issu de l'huile varient en fonction de la nature de l'huile utilisée, surtout l'indice de cétane, le point trouble et le point éclair. Cependant, les propriétés des esters sont très proches de celles du gazole.

Le principal intérêt de l'utilisation des esters par rapport à leurs huiles est l'abaissement de la viscosité et de la température limite de filtrabilité. En effet, la viscosité diminue de l'ordre

d'un facteur de 7 à 10. Cette baisse est un atout primordial puisqu'elle permet une bien meilleure atomisation par les injecteurs et donc une bien meilleure combustion.

L'indice de cétane sert à apprécier l'aptitude à l'auto-inflammation d'un gazole sur une échelle de 0 à 100. Par rapport à l'huile, on voit que la transestérification améliore nettement l'indice de cétane. Il apparaît que cet indice augmente avec le poids moléculaire de l'acide gras ainsi qu'avec le poids moléculaire de l'alcool pour un même acide gras, tandis qu'il diminue avec le nombre d'insaturations. En Europe, l'indice de cétane le plus faible des gazoles est voisin de 45.

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

Il est clair que les propriétés physiques changent énormément quand on passe de l'huile à son ester correspondant. On se rapproche par la suite des propriétés du gazole.

Il existe des normes européennes (DIN EN 14214) et américaines (ASTM D 6751) qui contrôlent ces propriétés chimiques et physiques (**Berna, 2009**).

5.7. Le biodiesel dans le monde (Khiari, 2016)

Aujourd'hui, la consommation mondiale en diesel connaît une ascension rapide. En Europe par exemple, elle représente 60 % de la demande en carburants. Dès le début des années 1990, la production des esters méthyliques à partir des huiles végétales a augmenté de façon remarquable, avec un taux de croissance annuel moyen de 35 % dans l'union Européenne.

Le tableau I.2 montre la capacité mondiale de production du biodiesel entre 2004 et 2009 ; nous constatons la dominance de l'Allemagne, de la France et de l'Italie, plus grands producteurs de biodiesel dans le monde, mais l'Amérique a dépassé la France en 2006 pour devenir le deuxième plus important producteur de biodiesel, après l'Allemagne.

La politique de l'Allemagne vis-à-vis des énergies renouvelables, en général et du diesel vert en particulier, classe ce pays comme premier producteur mondial et premier consommateur du biodiesel en Europe. En effet depuis 1991, la production et la vente du biodiesel a augmenté de 200 à 800000 t. En 2003, 5000 t d'huile de colza pure ont été utilisées dans 4000 véhicules essentiellement agricoles. Le biodiesel est utilisé à l'état pur (B100), sans le mélanger au diesel conventionnel, en Allemagne et en Autriche et ce, dans des moteurs de voitures, de bus, de camions, de tracteurs et d'autres engins agricoles.

Tableau I.2: Capacité mondiale de production du biodiesel depuis 2004 (Khiari, 2016).

Pays	Matière première	Biodiesel					
		Année et production (milliards de litres)					
		2004	2005	2006	2007	2008	2009
USA	Soja	0.11	0.36	0.99	1.93	2.69	2.10
Brésil	Soja			0.07	0.40	1.20	1.60
Allemagne	Colza	1.18	1.90	3.02	3.28	3.20	2.60
France	Colza	0.40	0.56	0.84	0.99	2.06	2.60
Chine	Soja, Colza			0.07		0.10	0.40
Argentine	Soja				0.21	0.85	1.40
Italie	Graine oléagineuse	0.36	0.45	0.51	0.41	0.68	0.40
Espagne	Graine oléagineuse	0.01	0.08	0.11	0.19	0.24	0.60
Inde	Soja, Colza			0.03		0.02	0.10
Canada	Graine oléagineuse		0.10	0.05		0.10	0.10
Pologne	Colza		0.11	0.13	0.09	0.31	
Tchéquie	Colza	0.07	0.15	0.12	0.07	0.12	
Colombie	Huile de palme					0.10	0.20
Suède	Colza	0.002	0.001	0.01	0.07	0.11	
Malaisie	Huile de palme		0.19	0.14	0.45	0.48	
Grande Bretagne	Colza	0.01	0.06	0.22	0.17	0.22	0.50
Danemark	Graine oléagineuse	0.08	0.08	0.09	0.10	0.15	
Autriche	Graine oléagineuse	0.06	0.10	0.14	0.30	0.24	0.20
Slovaquie	Graine oléagineuse	0.02	0.09	0.09	0.05	0.17	
Thaïlande	Huile de palme					0.40	0.60
Belgique	Colza						0.30
Total		2.30	4.30	6.90	9.50	14.70	17

6. La transestérification

La transestérification ou alcoololyse est la réaction chimique qui permet d'obtenir le biodiesel. Le passage d'état d'huile végétale à celui d'ester allylique d'huile végétale (EAHV) permet d'améliorer certaines propriétés des huiles végétales (HV) pour des applications comme carburant tel que la réduction de la masse moléculaire, la réduction de la viscosité, ainsi que la réduction de la densité et l'augmentation de la volatilité.

6.1. Historique

La transestérification des triglycérides n'est pas un processus nouveau. Elle date dès 1853 lorsque Patrick et Duffy ont mené cette réaction beaucoup d'années avant que le premier moteur diesel soit fonctionnel (**Berna, 2009**).

Cette réaction a été l'objet de recherches intensives grâce aux utilisations diverses de ces produits comprenant la synthèse des polyesters ou PET dans l'industrie des polymères, la synthèse des intermédiaires pour l'industrie pharmaceutique, le durcissement des résines dans l'industrie de peinture et dans la production du biodiesel en tant que alternatif du diesel.

6.2. Définition

La transestérification est une réaction catalytique homogène ou hétérogène des triglycérides et d'alcool. Le catalyseur est un acide ou une base au sens de Bronsted et de Lewis. Si l'alcool est le méthanol on a une méthanolyse, si l'alcool est l'éthanol on a une éthanolyse (**Chaib et Khenfer, 2013**).

Les huiles végétales sont essentiellement des triglycérides qui sont constituées de trois acides gras associés au du glycérol sous forme d'un triester. Leur réaction avec l'alcool conduit à des esters alkylque d'huiles végétales et au glycerol.

L'équation de la réaction s'écrit comme suivant :

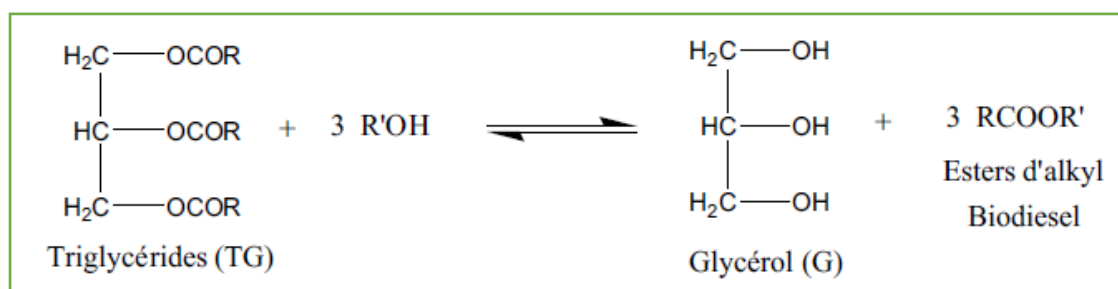


Figure I.6 : Equation de la transestérification.

6.3. Mécanisme de la réaction de transestérification

La réaction de transestérification se fait en trois étapes successives :

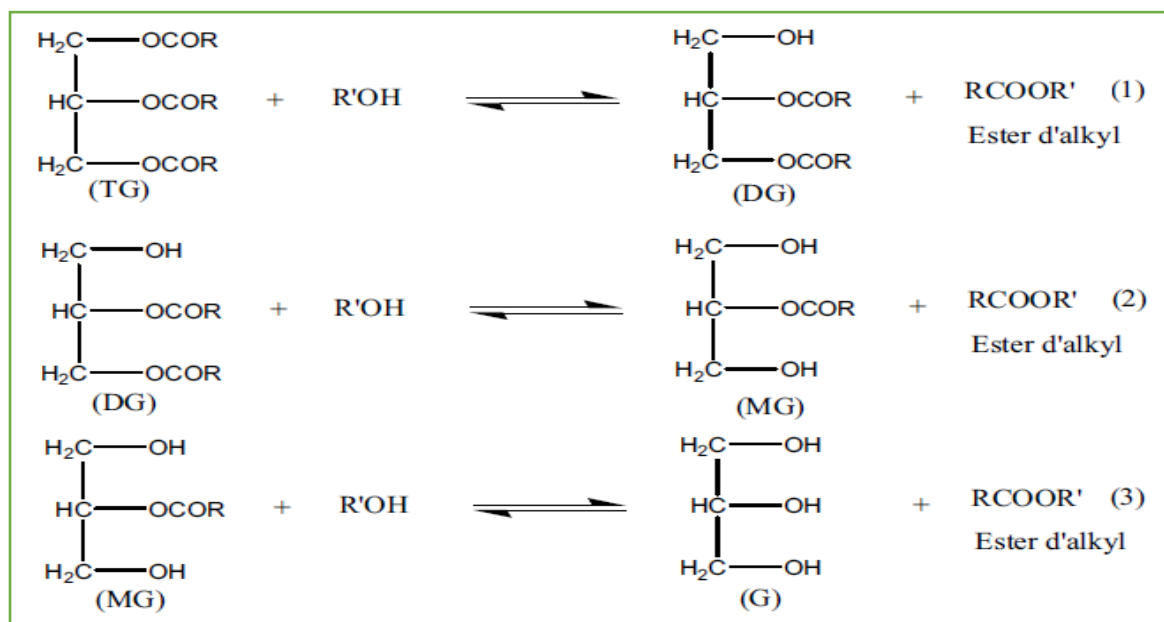


Figure I.7 : Réactions successives de la transestérification (Berna, 2009).

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.

En catalyse basique, le mécanisme est le suivant :

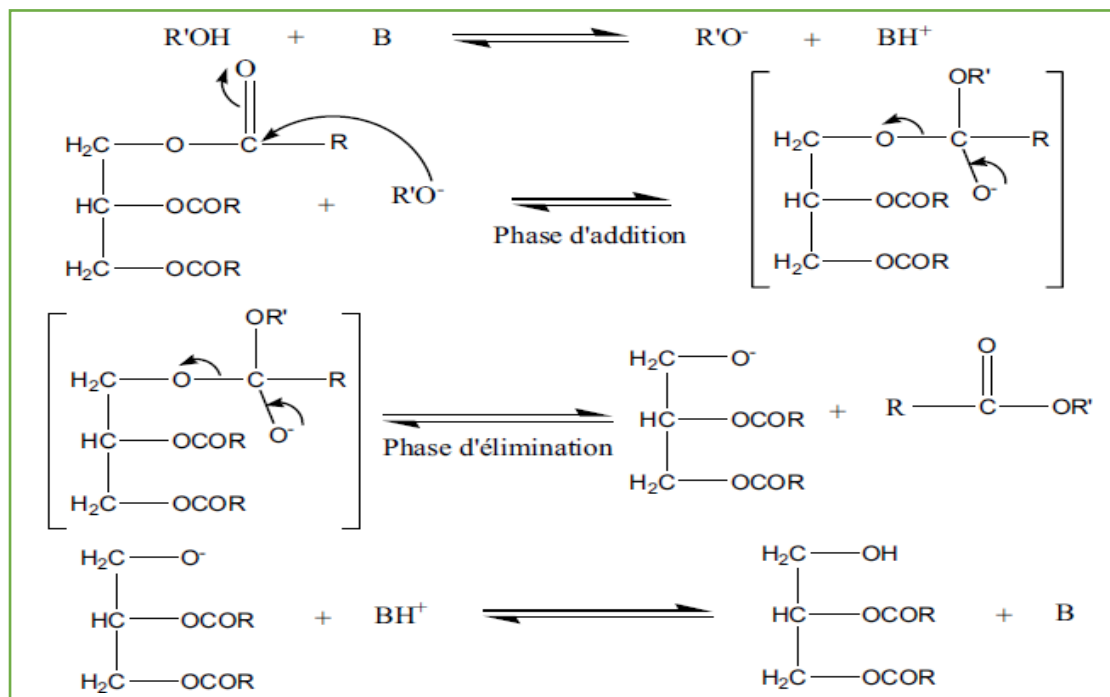


Figure I.8 : Mécanisme de la réaction de transestérification d'huile végétale par le méthanol catalysée par une base (Berna, 2009).

Il consiste d'abord en une attaque nucléophile du carbonyle du triglycéride (TG) par l'anion alcoolate pour former un carbanion intermédiaire (phase d'addition). Puis, départ nucléophile 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.

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

6.4. Les facteurs influençant de la réaction de transestérification

La transestérification des huiles végétales a été largement étudiée en milieu homogène, 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. Cependant, beaucoup de recherches s'orientent actuellement vers la catalyse en milieu hétérogène.

6.4.1. Catalyse (Bendiaf, 2018)

Il est admis que, dans le cas de la réaction de transestérification, la catalyse basique est beaucoup plus rapide que la catalyse acide. Ainsi, les temps de réaction varient de 3 à 48 heures avec un catalyseur acide, les réactions sont pour la plupart complètes au bout d'une heure avec un catalyseur basique. Cependant, dans le cas de la catalyse acide, une température élevée, permet d'accélérer la vitesse de réaction.

6.4.1.1. Les catalyseurs basiques : La catalyse basique par voie homogène ou hétérogène est le procédé de production de biodiesel le plus utilisé. Les catalyseurs basiques sont : hydroxydes (NaOH, KOH), alcoolates ou savons de métaux ou alcalinoterreux (Li, Na, K, Ca, Ba, Cs, ...etc.), amines de la famille des guanidines. Le principal avantage de la transestérification basique par rapport à la catalyse enzymatique ou acide est le temps de réaction, la transestérification basique étant une réaction rapide (0.5 à 9 h) Le rendement en esters alkylés lors de la transestérification basique est élevé (généralement supérieur à 90 %). Les catalyseurs basiques utilisés pour la transestérification de triglycéride parmi lesquels NaOH, NaOMe, KOH et KOMe sont les plus efficaces.

Par ailleurs, la technique de catalyseurs basiques en milieu homogène est la plus

employée parce qu'elle est la moins couteuse et peut s'effectuer à de basses températures et de pressions.

La transestérification peut être réalisée par catalyse basique ou acide. Une plus granderéactivité est généralement obtenue en milieu basique.

Tableau I.3 : Transestérification en milieu basique de diverses huiles (Rodríguez, 2014).

Catalyseur basique	Huile	Alcool	Ratio molaire alcool:huile	Conditions opératoires	Conversion d'AG (%)	Rendements en esters alkyliques (% m/m)
NaOH (Hydroxyde de sodium)	Toumesol	Méthanol	6:1	60°C; 2h		97
	Huile de friture	Méthanol	7.5:1	70°C; 0.5h		85
	Huile de friture	Méthanol	6:1	65°C; 1.5 h		77
	Mahua (<i>Madhuca indica</i>)	Méthanol	6:1	60°C; 2h	92	
	Suif	Méthanol	2-10:1	>98°C; 0.5h		90
KOH (Hydroxyde de potassium)	Huile de friture	Méthanol	6:1	65°C; 2 h		94
	<i>Pongamia pinnata</i>	Méthanol	10:01	60°C; 1.5h	92	
	Karanja	Méthanol	06:01	65°C; 2h		98
	Colza	Méthanol	06:01	65°C; 2h		95-96
KF/Al ₂ O ₃ (Fluorure de potassium sur oxyde d'aluminium)	Palme	Méthanol	12:01	65°C; 3h		90
KF/Eu ₂ O (Fluorure de potassium sur oxyde d'euporium)	Colza	Méthanol	12:01	65°C; 1h	92	
KI/Al ₂ O ₃ (Iodure de potassium sur oxyde d'aluminium)	Soja	Méthanol	15:01	65°C; 8h	96	

6.4.1.2. Les catalyseurs acides

Les catalyseurs acides il existe une voie homogène ou hétérogène. Les catalyseurs acides sont : acides minéraux (HCl, H₂SO₄), acides sulfoniques, résines échangeuses d'ions (acide fort), zéolithes.

Les catalyseurs acides sont rarement utilisés du fait de leur moindre réactivité et des

risques élevés de corrosion des installations industrielles. Les alcoolates ou oxydes de métaux sont surtout employés pour la synthèse d'esters d'alcools lourds à partir de différentes coupes d'esters méthyliques d'acides gras.

La transestérification acide donne un rendement en esters alkyliques de l'ordre de 90 à 95 % (Rodríguez, 2014).

Tableau I.4 : Transestérification en milieu acide de diverses huiles (Rodríguez, 2014).

Catalyseur acide	Huile	Alcool	Ratio molaire alcool:huile	Conditions opératoires	Conversion d'AG (%)	Rendements en esters alkyliques (% m/m)
H_2SO_4	Jatropha	MeOH	166 : 1	60°C; 24h		99
	Soja	MeOH	9 : 1	100°C; 12h	98	
	<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	MeOH	164 : 1	110°C; 2h		95
	Huiles usées	MeOH	16 : 1	95°C; 10h	93	
$S-ZrO_2$	Soja	MeOH	20 : 1	120°C; 1h		98
ZnO	<i>Pongamia pinnata</i>	MeOH	10 : 1	120°C; 24h	83	

6.4.1.3. Les catalyseurs enzymatiques (Berna, 2009)

La réaction de transestérification des huiles végétales par catalyse enzymatique a connu un grand essor ces dernières années. En effet, les enzymes possèdent plusieurs avantages : elles sont biodégradables, sélectives, ce qui permet d'augmenter les rendements de la réaction tout en diminuant la production des sous-produits de la réaction. Les conditions de la réaction sont relativement douces (température et pression basses) ce qui diminue le prix en terme d'énergie et d'équipements et tend vers des coûts de gaspillage plus faibles. Dans le cas de la catalyse enzymatique on n'a ni le problème des acides libres ni la sensibilité à l'eau ; on peut bien travailler dans un milieu aqueux ou non aqueux. Notons bien que l'enzyme peut être immobilisée sur un support.

Mais la catalyse enzymatique est dotée de certains inconvénients : en effet, l'enzyme est trop chère (par exemple la lipase est plus cher qu'un catalyseur basique) et possède une activité instable. La réaction est trop lente et est donc limitée industriellement car elle dure entre 4-16 h pour atteindre une conversion de 95 %.

6.4.2. La nature d'alcool (Berna, 2009)

Comme la réaction est équilibrée, un excès d'alcool est recommandé afin de pousser la réaction dans le sens direct. L'alcool utilisé est un mono alcool aliphatique primaire ou secondaire ayant 1-8 atomes de carbone. Parmi les alcools qu'on peut utiliser dans le processus de transestérification, on trouve le méthanol, l'éthanol, le propanol, le butanol et l'alcool amylique.

Les alcools utilisés le plus fréquemment sont le méthanol et l'éthanol et spécialement le méthanol vu son coût bas et ses avantages physiques et chimiques (chaîne d'alcool plus courte et plus polaire). Les esters méthyliques d'acides gras ainsi obtenus (connus sous le nom de biodiesel).

Cependant, l'éthanol possède l'avantage de provenir d'une source renouvelable par fermentation du sucre issu de la canne à sucre ou de la betterave. Le biodiesel ainsi obtenu est 100 % bio et moins nocif que le méthanol. L'éthanol améliore le nombre de cétane plus que le méthanol. Les points d'écoulement des esters formés avec un alcool plus long que le méthanol sont plus bas que ceux des esters méthyliques, le gain étant parfois de 10 °C, ce qui permet d'utiliser au départ des huiles plus saturées.

6.4.3. Influence du rapport molaire alcool/huile

La stoechiométrie de la réaction de transestérification montre que le nombre de moles d'alcool soit le triple de celui des triglycérides. Donc au minimum il faut doubler le nombre de moles de l'un des réactifs. Pour différentes raisons l'alcool est pris en excès; le rapport molaire alcool/huile est de 6 au minimum. La littérature montre que ce rapport est très variable selon la nature de l'huile et du catalyseur utilisé (Chaib et Khenfer, 2013).

6.4.4. Influence de la température et de temps de réaction (Berna, 2009)

La vitesse de la réaction de transestérification est très influencée par la température. Elle peut être complète à température ambiante mais avec des temps de réaction beaucoup plus longs.

En catalyse basique, les réactions de transestérification sont mises en oeuvre, généralement, au voisinage de la température de l'ébullition de l'alcool utilisé à pression atmosphérique. Mais ces conditions modérées impliquent l'utilisation d'une huile non-acide ou raffinée. Ce prétraitement de l'huile n'est pas nécessaire quand la réaction se déroule à haute température (240 °C) et pression (9000 kPa) car dans ces conditions, l'estérification et la

transestérification se déroulent en même temps.

En catalyse acide, la réaction est beaucoup plus lente. C'est pourquoi, une température plus élevée est souvent recommandée afin d'augmenter le rendement en ester.

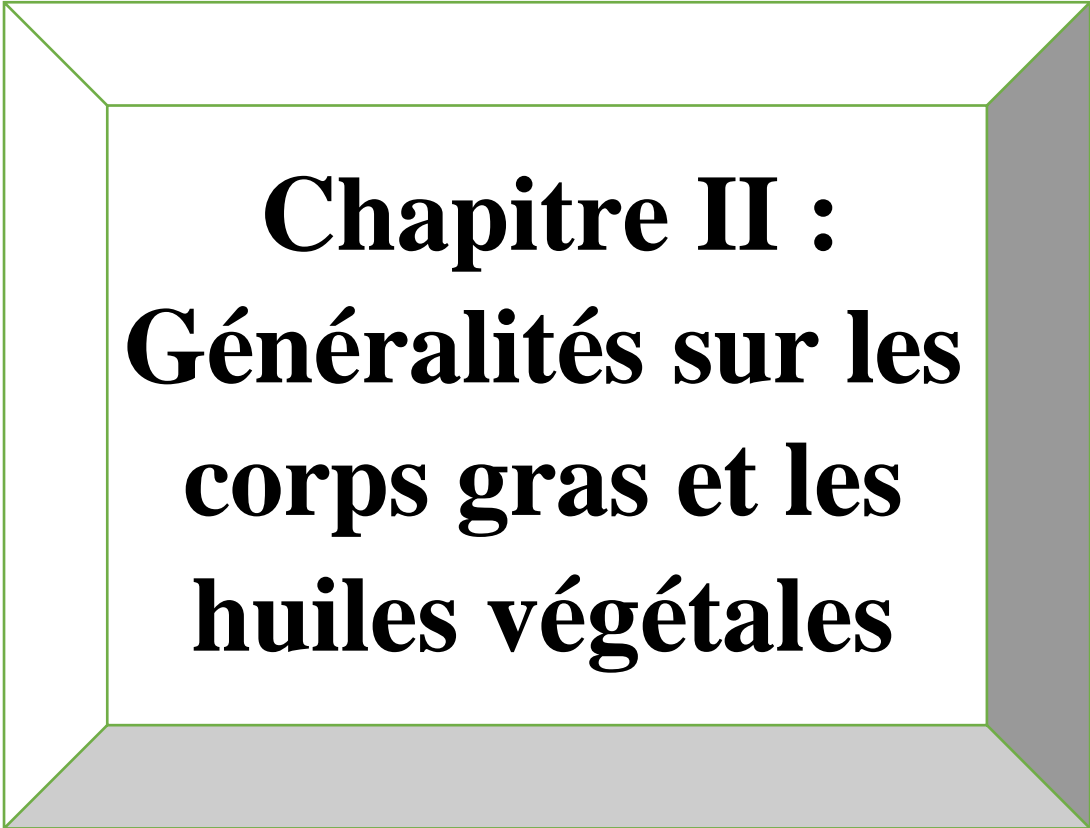
6.4.5. Influence de la vitesse d'agitation

Il est connu dans les réactions chimiques que l'agitation a un effet positif sur la vitesse dans la mesure où elle favorise l'homogénéité du milieu et donc le contact entre les différents réactifs. Ceci est d'autant plus utile pour la transestérification pour la simple raison que les réactifs ne sont pas totalement miscibles : l'homogénéisation s'avère donc très intéressante pour cette réaction (**Chaib et Khenfer, 2013**).

6.5. But de la réaction d'estérification (Aliou, 1996)

La décomposition thermique d'une huile, qui est un ester de glycérine, en l'absence d'oxygène conduit à la formation de glycérol et du mélange d'esters. L'objectif d'une telle étude est l'utilisation des esters obtenus comme carburant diesel. L'étude conduit en même temps à :

- L'élimination totale de la glycérine ;
- La diminution du point d'ébullition de l'huile ;
- La diminution du point éclair de l'huile ;
- L'utilisation de la glycérine dans l'industrie chimique ;
- L'utilisation des sous-produits dans l'industrie du savon et des détergents ;
- La diminution de la viscosité de l'huile.



**Chapitre II :
Généralités sur les
corps gras et les
huiles végétales**

4. Généralités sur les corps gras

4.1. Historique (Gossa et Mekchiche, 2014)

Les corps gras sont consommés par l'homme depuis des siècles et leurs utilisations n'ont pas cessé d'évoluer. Jusqu'au 14^{ème} siècle, les graisses animales, comme le suif, étaient largement utilisés comme corps gras. Le beurre se trouve ainsi délaissé du point de vue culinaire. Ce n'est qu'à partir du 15^{ème} siècle que le beurre et l'huile sont réellement utilisés et appréciés, la cuisine dite « grasse » étant devenu synonyme de richesse. Peu à peu ils sont ainsi considérés comme des aliments et contribuent à l'amélioration de la qualité des repas à cette époque.

En 1866, Napoléon III organise un concours national très original pour la mise au point d'un corps gras « sain, économique et de bonne conservation » destiné à être utilisé par toutes les classes sociales notamment les plus pauvres où le beurre en temps de guerre.

En 1869, le français Hippolyte Mège-Mouriès est primé pour l'invention de la margarine et dépose le brevet du procédé de fabrication de celle-ci, qui sera racheté par la suite par un important négociant de beurre hollandais.

Malgré des débuts modestes, la production de margarine ne cessera d'augmenter par rapport à la production de beurre à partir de 1970, le beurre étant jugé nocif à la cuisson, source de cholestérol et diététiquement mauvais. De plus, quelques oléagineux comme l'huile de ricin et l'huile de lin, ont vu leur utilisation devenir incontournable dans l'industrie de production des lubrifiants, des peintures et vernis. Il existe également quelques oléagineux pharmaceutiques et cosmétiques comme le ricin, le beurre de karité et cacao qui sont utilisés comme excipient ou comme source de substance active.

4.2. Définition

La matière grasse est l'un des constituants les plus énergétiques de notre alimentation, mais on lui reproche à tort de faire grossir et d'être malsaine. Rappelons que les graisses sont d'importance vitale : leurs acides gras sont des éléments constitutifs de toutes les cellules et entrent dans la composition des hormones. Les graisses détiennent par ailleurs une grande valeur nutritive : elles saturent durablement et permettent de constituer des réserves d'énergie.

Les corps gras, qui correspondent à la partie « graisses neutres » de la fraction lipidique totale sous forme de microgouttelettes dans certains tissus animaux et végétaux, ont surtout un rôle nutritionnel sur les plans énergétique et métabolique. La partie grasse des aliments est

également appelée lipides (du grec lipos, « gras »). Les corps gras alimentaires comprennent les huiles et les graisses d'origine végétale ou animale, les beurres et les margarines.

4.3. Composition des corps gras

Les corps gras alimentaires comprennent les huiles et les graisses d'origine végétales ou animales. Un corps gras brut, à l'état naturel, est constitué essentiellement de lipides environ 99 %, de phosphatides et des insaponifiables. Les lipides sont des dérivés naturels, qui résultent de l'estérification d'acide gras avec un alcool ou une amine.

4.3.1. Lipides simples (Boudei et Bourachouche, 2017)

4.3.1.1. Glycérides

Les glycérides sont des esters d'acides gras et de glycérol, ils sont très hydrophobes insolubles dans l'eau.

L'estérification des trois groupements hydroxyles du glycérol avec les acides gras forme des triglycérides, y'a également les di-glycérides, et les mono-glycérides.

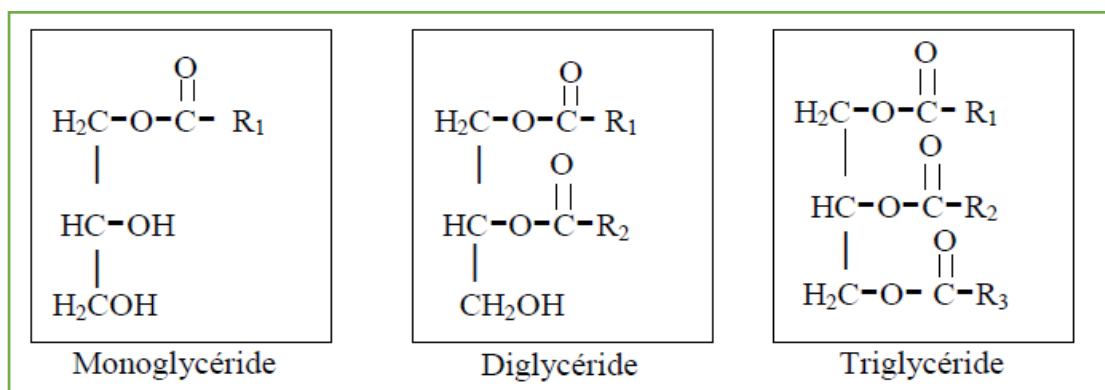


Figure II.1 : Structures des glycérides.

4.3.1.2. Cérides

Ce sont des esters d'acides gras et de mono (éventuellement di) alcools.

4.3.1.3. Stérides

Ce sont des esters d'acides gras et de sterol.

4.3.1.4. Acides gras

4.3.1.4.1. Définition

Se sont des acides carboxyliques portant des chaînes carbonées. Ils sont rarement à l'état libre dans la nature et ils se trouvent essentiellement sous forme estérifiés. Ce sont des

composants pondéralement majoritaires des triglycérides. Ils représentent 90 à 96 % de la masse molaire des lipides totaux (Gossa et Mekchiche, 2014).

En règle générale, ces acides gras sont mono carboxyliques à chaîne linéaire non ramifiée comprenant un nombre paire d'atomes de carbone compris entre 4 et 34.

4.3.1.4.2. Principaux constituants (Gossa et Mekchiche, 2014)

On peut classer les acides gras en trois grands groupes qui diffèrent entre eux par la longueur de la chaîne carbonée consécutive et par le type de liaisons (simples ou doubles) entre les atomes de carbone de cette chaîne (figure II.2).

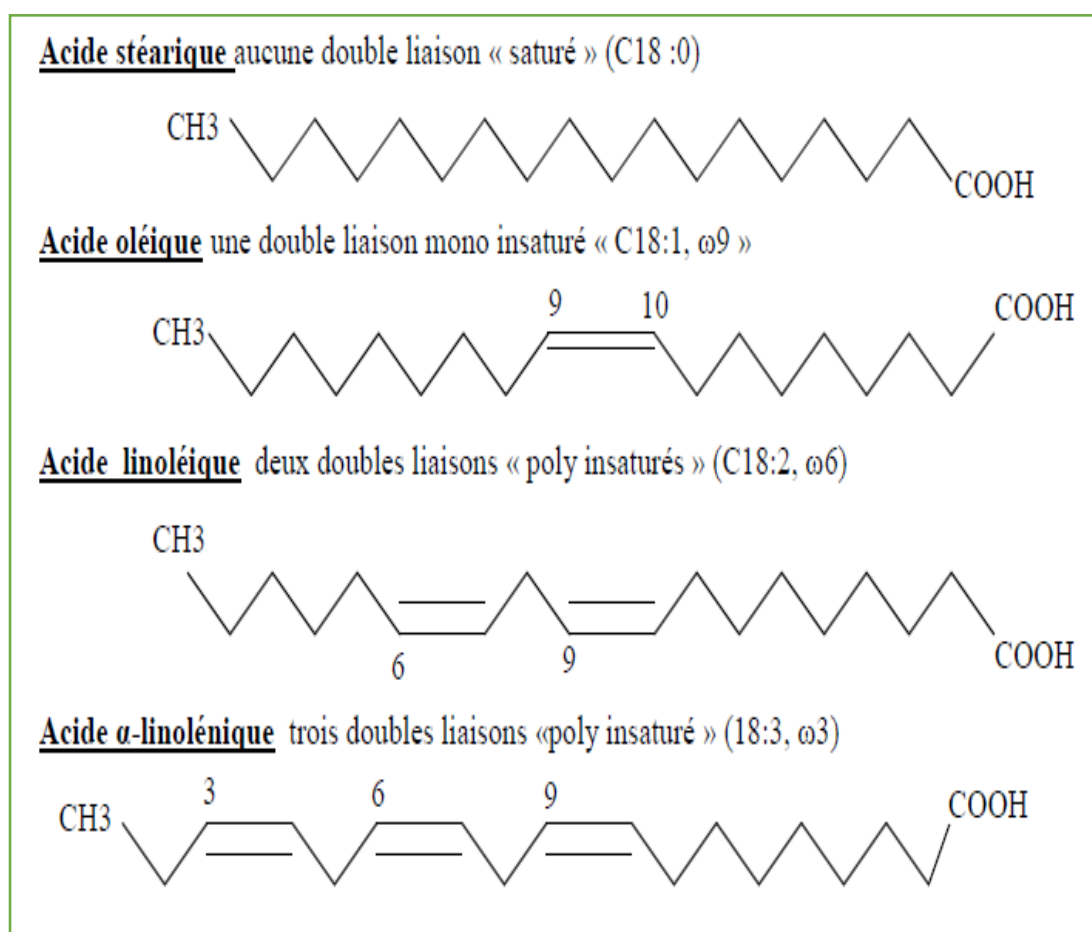


Figure II.2 : Configuration des acides gras saturés et des trois différentes séries d'acides gras insaturés.

A) Les acides gras saturés

Ils ont pour formule générale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, sont solides à température ambiante. Les plus rencontrés sont l'acide palmitique (C16 :0) et acide stéarique (C18 :0), on les retrouve chez les animaux, végétaux et microbes (tableau II.1).

Tableau II.1 : principaux acides gras saturés (Bouziani, 2013).

Longueur relative	nC	Nom courant de l'acide	Origine
Chaîne courte	4	Butyrique	Beurre
	6	Caproïque	Lait de chèvre
	8	Caprylique	...
	10	Caprique	...
Chaîne moyenne	12	Laurique	Huile, graisses animales et végétales
	14	Myristique	
	16	Palmitique	
	18	Stéarique	
Chaîne longue	20	Arachidonique	Graines
	22	Béhénique	
	24	Liglocérique	Cires des plantes
	26	Cérotique	
	28	Montanique	bactéries
	30	Mélistique	Insectes
	32	Lacérique	

B) Les acides gras insaturés

Ils représentent plus de la moitié des acides gras des plantes et des animaux, possédant une ou plusieurs doubles liaisons (tableau II. 2). La plupart des acides gras insaturés ont des longueurs de chaînes de 16 à 20 carbones et souvent, la première double liaison est établie entre les C9 et C10, les doubles liaisons multiples ne sont pas conjuguées mais séparées par un groupe méthylène et les doubles liaisons sont de configuration cis (Gossa et Mekchiche, 2014).

Ils sont fluides à température ambiante, on a deux catégories : acides gras mono insaturés et acide gras polyinsaturés.

- **Les acides gras mono insaturés** : deux atomes de carbone consécutifs de la molécule sont unis par une double liaison exemple : l'acide oléique (C18 :1) ;
- **Les acides gras polyinsaturés** : plusieurs atomes de carbone consécutifs de la molécule sont unis par des doubles liaisons exemples : l'acide linoléique (C18 :2) ; et l'acide linoléique (C18 :3).

Tableau II.2 : Principaux acides gras insaturés (Bouziani, 2013).

nC	Nom courant	Symbole	Origine
16	Palmitoléique	C16 : 1(9)	Très répandu
18	Oléique	C18 : 1(9)	Très répandu
	Vaccénique	C18 : 1(11)	Bactéries
	Linoléique	C18 : 2(9, 12)	Graines
	Linoléique	C18 : 3(9, 12, 15)	Graines
20	Arachidonique	C20 : 4(5, 8, 11, 14)	Animaux
	Acide Eicosapentanoïque	C20 : 5(5, 8, 11, 14,17)	Huiles de poissons
24	Nervonique	C24 : 1(15)	Cerveau

4.3.2. Lipides complexes

Ils représentent 0,5 à 2 % de la masse d'huile. Ils renferment principalement des phospholipides, des stérols, des alcools gras et triterpéniques, des tocophérols, des pigments et des hydrocarbures. Ces insaponifiables ou leurs constituants peuvent être responsables de la couleur, de l'odeur de l'huile, avoir une activité vitaminique ou intervenir dans la conservation des corps gras ; ils peuvent aussi être de précieux critères pour le contrôle de la pureté de l'huile. Ils trouvent des applications en cosmétique, en pharmacie et dans les industries alimentaires (Gossa et Mekchiche, 2014).

4.3.2.1. Phospholipides

Les phospholipides sont des esters du glycérol dont les positions sn-1 et sn-2 (les deux premiers alcools de la molécule du glycérol) sont estérifiées par des AG et la fonction alcool en sn-3 (le dernier alcool du glycérol) est naturellement estérifiée par un acide phosphorique, lui-même associé à un sucre (inositol) ou une amine (choline, éthanol-amine, sérine).

4.3.2.2. Insaponifiables

La fraction insaponifiable est constituée de composés qui, après hydrolyse basique (saponification), sont très peu solubles dans l'eau mais solubles dans les solvants organiques (tel l'hexane). Cette fraction représente 0,2 à 2 % des lipides totaux du corps gras (**Gossa et Mekchiche, 2014**).

4.3.2.2.1. Les stérols

Les stérols constituent la fraction la plus importante de l'insaponifiable de 30 à 60 %. Ce sont des composés tétracycliques le plus souvent de 27 ou 28 atomes de carbones, ils sont présents sous formes libres ou estérifiés. Les deux stérols les plus importants du règne végétal sont le β -sitostérol et le sigma-stérol (**Boudei et Bourachouche, 2017**).

4.3.2.2.2. Les Tocophérols

Les tocophérols sont au nombre de 4 (α , β , γ , δ -tocophérols), ils jouent le rôle d'antioxydants naturels, ce qui explique la bonne résistance des huiles végétales au phénomène de rancissement. Parmi les tocophérols, l' α -tocophérol ou vitamine E est doté de l'effet antioxydant le plus puissant (**Boudei et Bourachouche, 2017**).

4.3.2.2.3. Les caroténoïdes

Sont des pigments lipophiles sensibles à la lumière (rayonnement ultraviolet) et à la chaleur, précurseurs, tout particulièrement du trans β -carotène, de la vitamine A (rétinol). Leur structure moléculaire leur confère dans certaines conditions (oxydation par photosensibilisation) un pouvoir antioxydant par désactivation de l'oxygène activé (forme singulier). Présents en forte quantité (1 à 2 g/kg) dans l'huile de palme rouge, les autres huiles végétales en contiennent quelque centaines de mg/kg ; ces pigments sont éliminés au raffinage (**Gossa et Mekchiche, 2014**).

4.3.2.3. Les cires

Les cires sont des acides gras et alcools gras, chez les végétaux, elles contribuent à la formation de pellicules protectrices des graines et des fruits. Dans les huiles, surtout le tournesol, leur présence est responsable de l'apparition de trouble par début de cristallisation à basse température ou à température ambiante (**Boudei et Bourachouche, 2017**).

4.3.2.4. Les pigments

Les principaux pigments naturels appartiennent à trois grandes catégories :

- Pigments porphyriniques, parmi lesquels les chlorophylles ;
- Les caroténoïdes, parmi lesquels le β -carotène ;
- Les flavonoïdes et leurs dérivés.

Les caroténoïdes et les chlorophylles contribuent à la couleur des huiles, ces pigments naturels sont éliminés en grande partie par le raffinage (**Boudei et Bourachouche, 2017**).

4.3.2.4.1. Caroténoïdes

Les caroténoïdes sont des pigments naturels, largement répandus dans la nature. Ils sont à l'origine de teintes brillante, jaune, orange et rouge. Ce sont des tétra-terpènes provenant de l'évolution du lycopersène, ils comprennent les carotènes et les xanthophylles.

4.3.2.4.2. Chlorophylles

Les chlorophylles font partie d'un groupe de pigments tétra-pyrroliques avec des fonctions et des éléments structuraux communs. Elles sont caractérisées par un iso-cycle à cinq membres et par la présence d'un atome de magnésium complexé à leur centre. Les plus répandues et également les plus étudiées sont les chlorophylles "a" et "b". La formule de la chlorophylle "a" est $C_{55}H_{72}N_4Mg$ et celle de la chlorophylle "b" est $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$, le maximum d'absorption des chlorophylles a et b se situe respectivement à 660 et 643 nm (**Boudei et Bourachouche, 2017**).

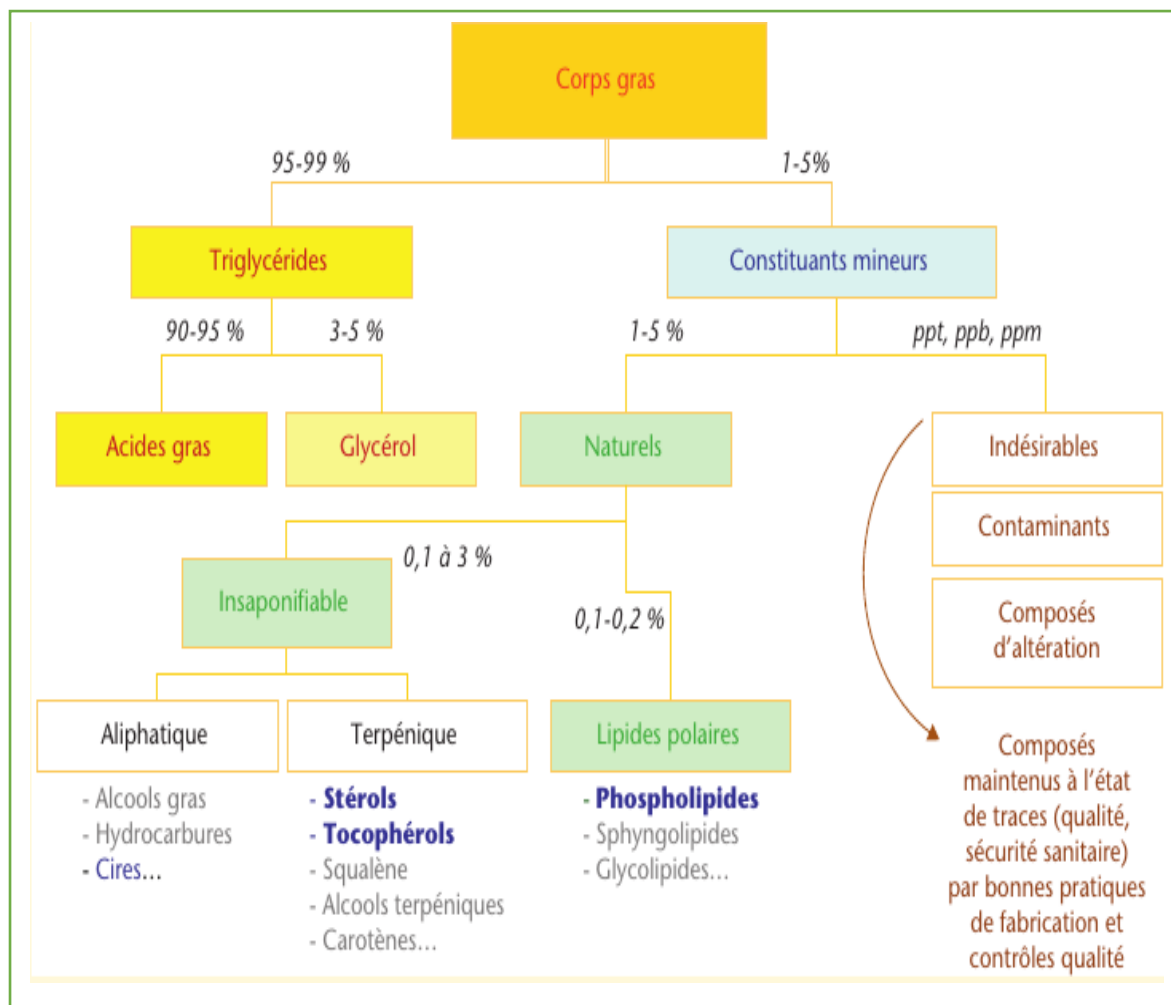


Figure II.3: Composition panoramique des corps gras (Morin et Pagès-Xatart, 2012).

4.4. Propriétés physico-chimiques des corps gras

4.4.1. Propriétés physiques

4.4.1.1. État naturel et aspect : On sait que les corps gras sont liquides ou solides à la température ambiante suivant leur composition chimique.

4.4.1.2. Densité: C'est la masse de l'unité de volume exprimée en grammes à la température T. La densité des huiles végétales varie de (0.915 à 0.964). La densité des corps gras animaux varie de (0.866 à 0.933) (Boudei et Bourachouche, 2017).

4.4.1.3. Le point de fusion : Le point de fusion des lipides dépend de deux critères : longueur de la chaîne et le taux d'insaturation.

4.4.1.4. Solubilité : Tous les acides gras dont le nombre de carbone est supérieur à 8 sont insolubles dans l'eau, et sont généralement solubles dans les solvants organiques tels que l'éther, le chloroforme et le benzène.

4.4.1.5. Viscosité : La viscosité des acides gras et des triglycérides est liée à leurs structures, à la longueur de la chaîne et à leur saturation. Elle augmente avec le poids moléculaire et diminue avec l'augmentation de l'insaturation. La viscosité des huiles est relativement très élevée.

4.4.2. Propriétés chimiques (Boudei et Bourachouche, 2017)

Les propriétés chimiques des glycérides dépendent essentiellement de celle des acides gras qui les constituent.

4.4.2.1. Hydrolyse et saponification

L'hydrolyse des triglycérides libère un ou plusieurs AG. La réaction peut se faire par l'acide sulfurique ou par voie enzymatique. La saponification est une hydrolyse alcaline par KOH ou NaOH.

4.4.2.2. Hydrogénation

En présence d'hydrogène et d'un catalyseur (nickel finement divisé), les doubles liaisons des AG insaturés des triacylglycérols sont saturées. Le point de fusion du produit et les huiles deviennent solides.

4.4.2.3. Transestérification

La transestérification vise à modifier la structure glycéridique des matières grasses par réarrangement intra- et intermoléculaire des (AG) sur le glycérol.

5. Généralité sur Les huiles végétales

5.1. Définition

Les huiles végétales sont extraites des graines, des amandes et des fruits. Les oléagineux sont ceux qui servent à produire industriellement de l'huile et qui sont cultivés dans ce but. Parmi les plantes cultivées pour leur huile, on cite : l'arachide, l'olivier, le colza, le ricin, le soja et le tournesol. En général, toutes les graines contiennent de l'huile. Les huiles végétales sont des substances insolubles dans les solvants minéraux.

Constituées principalement de corps gras (environ 95 %). Le reste est un mélange d'acides gras libres, de mucilages, de savons, de stérols, de cires, d'eau, de cendres, d'impuretés, ...etc. Ces corps gras sont des molécules de triglycérides d'acides gras (triacylglycérol) formées de trois acides gras estérifiés par leur groupe carboxyle à une molécule de glycérol.

5.2. Composition chimique 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 dans 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.

5.2.1. La fraction saponifiable (Boudei et Bourachouche, 2017)

La fraction saponifiable d'une huile végétale représente un pourcentage massique de 98 à 99 %, elle contient :

- Les glycérides ;
 - Les triglycérides ;
 - Glycérides partiels.
- Les acides gras ;
 - Les acides gras saturés ;
 - Les acides gras mono-insaturés ;
 - Les acides gras polyinsaturés.
- Les phosphatides.

Tableau II.3: Pourcentage des acides gras dans quelques huiles végétales (Boudei et Bourachouche, 2017).

Acide gras		Huile d'olive	Huile de colza	Huile de soja	Huile de maïs	Huile de tournesol	Huile de coton
Acide myristique	C14 :0	≤ 0.05	0.1 - 0.2	0 - 0.1	0 - 0.3	0 - 0.1	0.6 1
Acide palmitique	C16 :0	7.5 – 20	3.0 - 5.0	8 - 13	9.1 16.8	5.5 -7.7	21 26.8
Acide palmitoléique	C16 :1	0.3 - 3.5	0.2 - 0.6	0 - 0.2	0 - 0.3	0 - 0.3	0 1.3
Acide heptadécanoïque	C17 :0	≤0.3	-	-	-	-	-
Acide heptadécanoïque	C17 :1	≤0.3	-	-	-	-	-
Acide stéarique	C18 :0	0.5 – 5	1 – 2	2 - 5	1.4 - 3	2.8 - 6.5	2 - 3.3
Acide oléique	C18 :1	55 – 83	52 - 67	20 - 50	20 - 38	14 – 38	14 - 22
Acide linoléique	C18 :2	≤ 3.5–21	16-24.8	35 - 60	39.5 - 65	48.2 74.2	46.5 - 58
Acide linoléique	C18 :3	≤ 0.9	6.5 - 14	4 - 10	0.6 - 1.4	0 - 0.1	0 - 0.4
Acide arachidique	C20 :0	≤ 0.6	0.2 - 0.8	0.2- 0.5	0.3 - 0.7	0.2 - 0.4	0.2 - 0.5
Acide eicosénoïque	C20 :1	≤ 0.4	0.9 - 2.4	0 - 0.2	0.2- 0.4	0 - 0.2	0 - 0.1
Acide béhénique	C22 :0	≤ 0.2	0.1 - 0.5	0.5- 1.6	0 - 0.5	0.7 - 1.3	0 - 0.6
Acide lignocérique	C24 :0	≤ 0.2	0 - 0.2	0 - 0.5	0 - 0.3	0 - 0.4	-

5.2.2. La fraction insaponifiable

La fraction insaponifiable d'une huile végétale représente 1 à 2 % d'un lipide non raffiné. Elle comprend les constituants qui sont recueillis après saponification du corps gras par un hydroxyde alcalin (hydrolyse basique) et extraction à l'aide d'un solvant spécifique, cette fraction contient :

- Les hydrocarbures ;
- Les stérols ;
- Les pigments colorés (les chlorophylles et les caroténoïdes) ;
- Les tocophérols ;
- Les alcools terpéniques ;
- Les composés phénoliques ;
- Les cires.

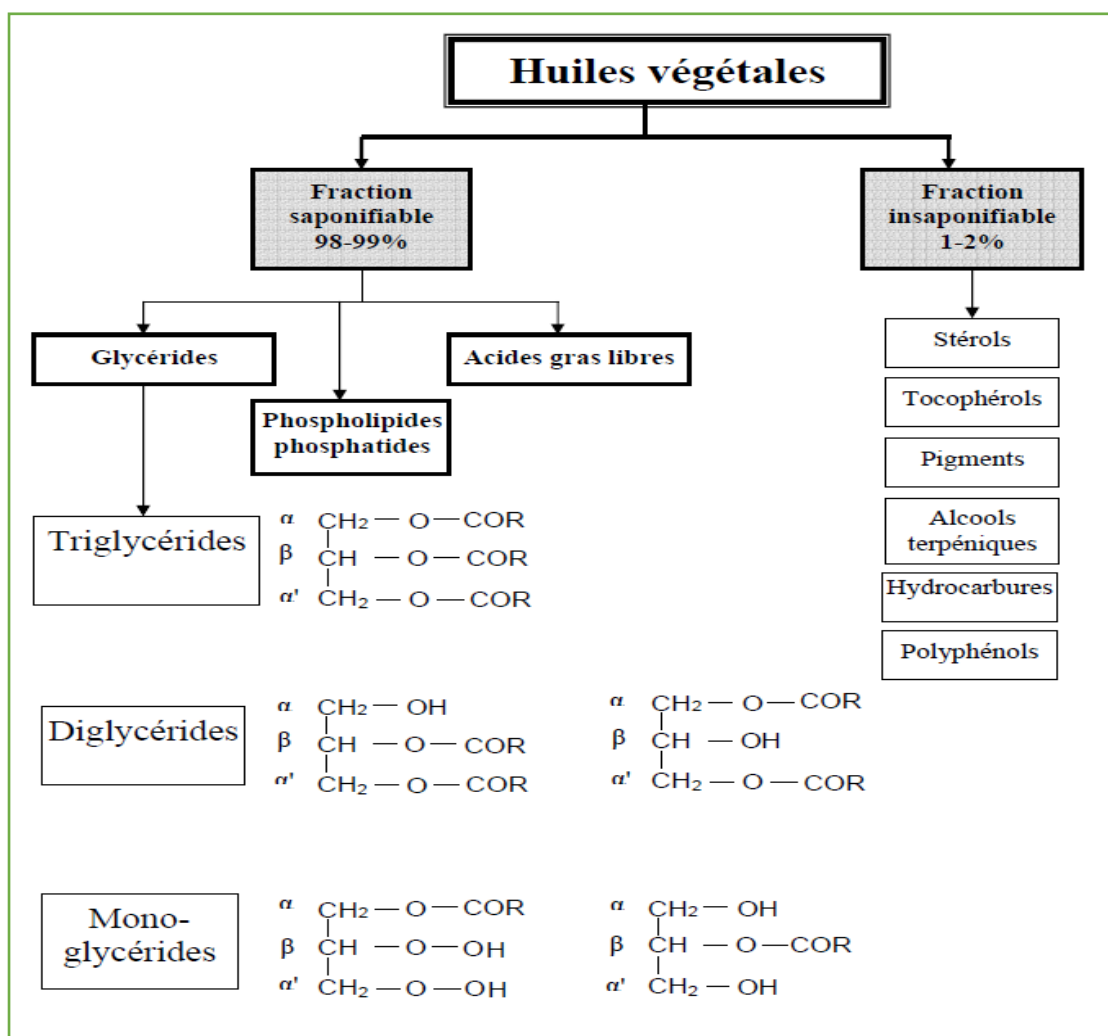


Figure II.4 : Diagramme représentant la composition de l'huile végétal (Boudei et Bourachouche, 2017).

5.3. Les caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales

Les principales caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales sont la masse volumique (ou densité spécifique), le pouvoir calorifique inférieur (PCI), la viscosité cinématique (généralement déterminée à 40 °C), l'indice de cétane (Ic), l'indice d'iode (Ii), le point d'éclair (PE), l'indice d'octane (Io), l'indice d'acidité (I_A), l'indice de saponification (I_S).

5.4. Les utilisations des huiles végétales

De nos jours l'huile végétale est utilisée à des fins alimentaires mais aussi pour la production des biocarburants. Telle que tiers de la production mondiale des corps gras est destinée à un usage industriel.

5.4.1. Utilisations des huiles végétales comme biocarburant

L'idée d'utilisation des huiles végétales comme carburant n'est pas nouvelle. En effet, l'allemand, Rudolf Diesel avait utilisé l'huile d'arachide pour faire marcher un de ses moteurs à l'exposition de Paris en 1900. Contrairement au diesel, les carburants basés sur les huiles végétales produisent moins d'hydrocarbures, et pratiquement pas de soufre. Cependant, l'utilisation des huiles végétales comme carburant dans les moteurs à combustion n'est possible qu'après des changements dans les mécanismes de ces engins et après quelques modifications dans les caractéristiques de ces huiles. Pour produire le biodiesel, les chimistes traitent les huiles végétales dans un processus appelé transestérification (**Boulghiti et Hachemi, 2020**).

5.4.2. Les utilisations d'ordre alimentaires

Les huiles (liquide) et les graisses (solide) sont très utilisées en alimentation humaine, les huiles alimentaires sont faites de glycérides qui ne sont pas volatils. Les glycérides sont faites d'acides gras et de glycérol ; les propriétés des huiles et des graisses sont déterminées par la structure des acides gras qui les composent. Il y a des évidences scientifiques qui montrent que les huiles hautement saturées posent des problèmes de santé. De la même manière, les huiles hautement insaturées sont aussi déconseillées. Toutes les plantes contiennent des huiles(ex. l'huile d'olive) ou graisses (ex. le beurre du cacao) dans leurs semences. Elles servent aussi à la fabrication de margarines et d'autres produits alimentaires plus élaborés (**Boulghiti et Hachemi, 2020**).

5.4.3. Les autres utilisations industrielles

Les huiles végétales sont aussi utilisées dans la fabrication des savons, des peintures et des produits cosmétiques, de parfums et fabrication de bougies et d'encre, de vernis, de peinture,

de polymères, préparation des lubrifiants, fabrication des désinfectants et produits pharmaceutiques (Boulghiti et Hachemi, 2020).

5.5. Technologie de fabrication des huiles

Il existe deux modes de production des huiles (Chekroun, 2013) :

- **L'extraction mécanique** : Il s'agit d'une pression à froid. Les fruits ou les graines sont séchés, et nettoyés, décortiqués et broyés, puis pressés à l'aide d'une presse à vis. Après centrifugation ou filtration, on obtient de l'huile vierge de première pression à froid. C'est encore la méthode utilisée pour l'obtention des huiles « nobles », huile d'olive, noix, noisette.
- **L'extraction industrielle** : Le pressage des fruits ou des graines s'accompagne d'un chauffage à des températures élevées et pression à l'aide d'un solvant. Le solvant couramment utilisé est l'hexane. Ce dernier se mélange à l'huile d'extraction puis séparée de celle-ci par distillation. L'huile obtenue est ensuite raffinée avec une succession de procédés chimiques. Les rendements d'extraction sont élevés. C'est la méthode utilisée pour l'obtention des huiles courantes (tournesol, soja, colza, coton, ...etc.).

5.6. Principes généraux de la trituration (Boulghiti et Hachemi, 2020)

La trituration permet d'obtenir des huiles brutes par des moyens mécaniques par broyage de la graine ou du fruit puis par pression. La pratique démontre que le stade de préparation est très important une graine bien préparée se travaille mieux et avec de meilleurs rendements et avant que l'opération d'extraction des huiles soit entamée les graines subissent d'abord une série de traitements tels : le séchage, le dépulpage, le concassage, la torréfaction, ...etc. Cette étape est destinée à faciliter l'extraction de l'huile des graines, qui sont les suivantes :

5.6.1. Nettoyage

Les graines sont tamisées et nettoyées des impuretés (feuilles, tiges etc...) par aspiration d'air, elles subissent d'abord un dépoussiérage par un courant d'air. Puis le nettoyage se poursuit par un tamisage et un passage sur des électroaimants ; elle permet d'éliminer certaines graines qui ne sont pas saines pouvant présenter une toxicité.

5.6.2. Séchage

Ceci impose de connaître le temps de séchage minimum des échantillons. Or, la durée du séchage varie en fonction de la nature de la matière première, de sa masse, de sa granulométrie et de son humidité initiale. Aussi doit-on travailler sur des graines, conditionnées au laboratoire

pendant plusieurs jours, et dont le d'humidité ne dépasse pas à 7 %, par exemple. De plus admet que le séchage est terminé lorsque la différence de poids avant et après de séchage un séjour d'une demi-heure à l'étuve à 105 °C.

5.6.3. Décortiquage

C'est l'opération la plus importante de la trituration qui peut être effectuée par des cylindres en surface cannelée assurant un éclatement de la coque sans trop briser afin d'éviter la production de farine qui constituerait une perte en matière grasse et ces caractéristiques sont généralement obtenues par une opération sépare la partie externe de la matière première avant d'en extraire l'huile.

5.6.4. Broyage

C'est une opération qui a pour but de dilacérer les cellules pour faire sortir les gouttelettes d'huile de la cavité centrale d'une part et de réduire la dimension des graines, afin de faciliter le travail de la presse ou l'action du solvant. Elle s'effectue à l'aide de broyeurs lamineurs à cylindres lisses ou cannelés.

5.7. Procédé d'extraction des huiles

5.7.1. Extraction par la presse (Boulghiti et Hachemi, 2020)

Les graines oléagineuses contenant plus de 20 à 25 % d'huile (colza, graines de tournesol, graines de coton, ...) sont généralement pressées mécaniquement afin d'extraire toutou partie de l'huile contenue dans la matière première. Par ce procédé, on obtient une huile très pure ne contenant aucune substance étrangère. Par contre, ce procédé ne retire pas l'entièreté de l'huile des graines. Il reste, selon le type de graines extraites, 5 à 10 % d'huile dans le tourteau d'extraction. Cette partie de l'huile ne pourra donc pas être valorisée comme huile de consommation. Ceci explique pourquoi les huiles "pression" sont plus onéreuses que les huiles "solvant", pourra donc la cage de presse et la forme de la vis.

5.7.2. L'extraction par solvant (Boulghiti et Hachemi, 2020)

Le procédé d'extraction consiste à retirer l'huile du grain à l'aide d'un solvant. Les graines doivent être préalablement dépoussiérées et le plus souvent décortiquées ou dé pelliculées d'extraction par solvant et de séparation de l'huile présentes dans un milieu solide, l'opération fait souvent appel, d'un point de vue technologique, à la diffusion au sein du solide d'un fluide (liquide) porteur, appelé solvant d'extraction ; l'extraction se présente ainsi comme une interaction solide – liquide par solubilisation dans un solvant organique (comme

l'hexane).

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

- a) **La percolation** : Consiste à laisser couler un solvant (généralement très chaud) sur un lit de solides finement divisés. La préparation du café relève de cette opération ;
- b) **La macération** : Est une infusion dans un solvant à froid. L'opération bien que généralement longue et à rendement souvent médiocre, est la seule méthode utilisable dans le cas de l'extraction d'un ensemble de molécules fragiles. Pour être efficace, une macération, peut durer de 4 à 10 jours environ ; ceci peut présenter quelques inconvénients, notamment si le solvant utilisé est l'eau ;
- c) **L'extraction par Soxhlet** : L'extraction par Soxhlet est une technique générale et bien établie, et qui dépasse en performance les autres techniques conventionnelles d'extraction, excepté dans le cas de l'extraction des composés thermolabiles. L'extraction par Soxhlet dépend fortement des caractéristiques de la matrice solide et de la dimension des particules car la diffusion interne est souvent l'étape limitante pendant l'extraction.

5.7.2.1. Propriétés du solvant d'extraction idéal

Les principales propriétés souhaitées pour le solvant utilisé en huilerie, afin d'obtenir une bonne qualité d'huile extraite aux moindres coûts d'exploitation sont :

- Un point d'ébullition bas, mais suffisamment élevé avec un intervalle de distillation étroit, afin de faciliter l'élimination du solvant dans l'huile ;
- Un point de fusion au-dessous de 0 °C pour éviter les cristallisations dangereuses.
- Une faible viscosité, pour faciliter les transferts ;
- La non miscibilité et la non solubilité à l'eau ;
- Des propriétés calorifiques (chaleur spécifique et chaleur de vaporisation faible) permettant d'effectuer une récupération aisée ;
- Conserver à l'huile et aux tourteaux leurs qualités d'origine.

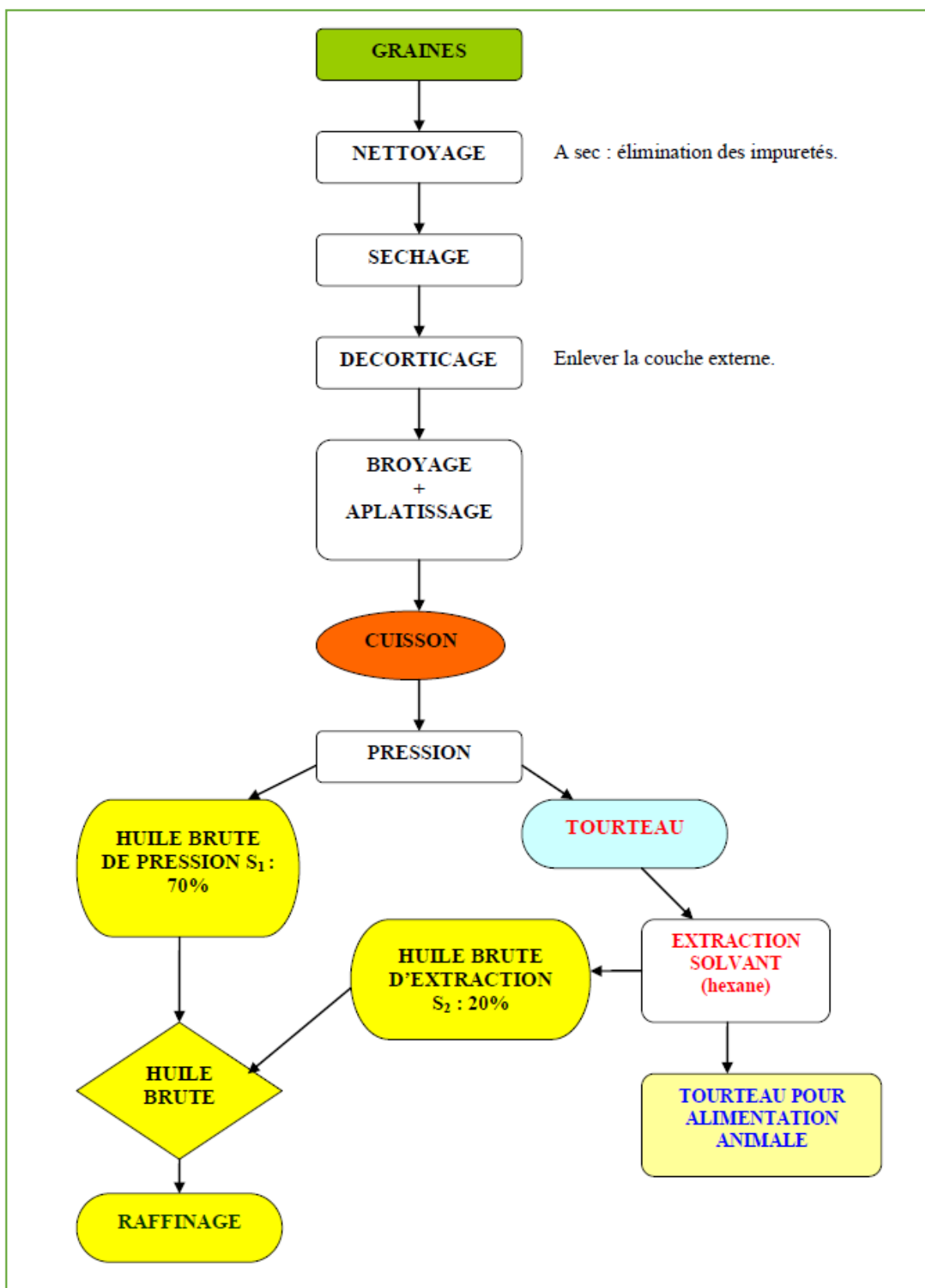


Figure II.5 : Les étapes d'extraction d'huile brute (Boudei et Bourachouche, 2017).

5.8. Le raffinage des huiles végétales (Boudei et Buorachouche, 2017)

5.8.1. Présentation du procédé de raffinage

Le raffinage est l'ensemble des opérations qui servent à transformer l'huile brute en un produit comestible en éliminant les impuretés qui le rendent impropres à la consommation en l'état. En effet, les huiles contiennent de nombreux composés : certains sont très utiles (vitamines, insaponifiables tel que stérols, tocophérols, ...), d'autres sont nuisibles à leur qualité (gommes (phospholipides), acides gras libres, pigments colorés, agents odorants, ...). Le raffinage consiste donc à éliminer au mieux ces composés afin d'obtenir une huile aux qualités organoleptiques et chimiques satisfaisantes.

5.8.2. Objectif du raffinage

Éliminer les produits indésirables (cités ci-dessous) pour avoir un produit d'un bon niveau de pureté et de stabilité :

- Produits d'oxydation et de décomposition ;
- les phosphatides et les métaux ;
- Les résidus d'herbicides et de pesticides ;
- Autres produits mineurs ;
- Réduire le niveau de couleur ;
- Préserver le contenu en vitamines.

5.8.3. Les types de raffinage

Selon la nature de l'huile brute, différents procédés peuvent être utilisés pour leur traitement à savoir :

- le raffinage chimique (à chaud et à froid) ;
- le raffinage physique ;
- le dégomme enzymatique.

5.8.4. Les étapes de raffinage

Les opérations essentielles du raffinage sont les suivantes :

- La démulagination (ou dégomme) ;
- La neutralisation ;
- La décoloration (ou blanchissement) ;
- La filtration ;
- La désodorisation.

Nous rappelons dans ce qui suit le principe de chacune de ces étapes.

A- Démucilagination (ou dégomme)

Elle permet de débarrasser les huiles des gommes (phospholipides, protéines) après leur hydrolyse par un acide. Il est exclu de neutraliser en présence de ces composés car ils causent en présence d'eau des émulsions pouvant provoquer des colmatages au niveau des filtres des installations industrielles.

B- Neutralisation

La neutralisation ou la désacidification consiste à éliminer les acides gras libres de l'huile déémucilaginée. Les techniques de neutralisation des huiles végétales les plus utilisées sont :

- La neutralisation chimique ou alcaline (par la soude ou par la chaux) ;
- La neutralisation physique (par distillation).

Outre l'élimination des acides gras libres, la neutralisation permet d'éliminer la totalité des phospholipides, les traces de métaux et les produits dégradés par oxydation.

C- Décoloration

La décoloration succède à l'étape de neutralisation au cours du raffinage. C'est une opération qui vise à éliminer les pigments colorés que la neutralisation n'a que partiellement détruits. Elle fait intervenir un phénomène physique : l'adsorption sur des terres décolorantes, du charbon actif, des silices spéciales ou des combinaisons de ces substances.

Nous allons approfondir notre étude, dans le chapitre suivant, sur cette étape et sur le phénomène d'adsorption que cette étape fait intervenir.

D- Filtration

Cette étape permet d'obtenir une huile limpide après élimination de la terre décolorante usée.

E- Désodorisation

Cette étape permet de débarrasser l'huile des substances odorantes (essentiellement les composés soufrés, les aldéhydes, les cétones, ...) par distillation sous vide poussé à température élevée (220 – 240 °C).

Les étapes du raffinage à l'échelle industrielle sont illustrées par la figure suivante :

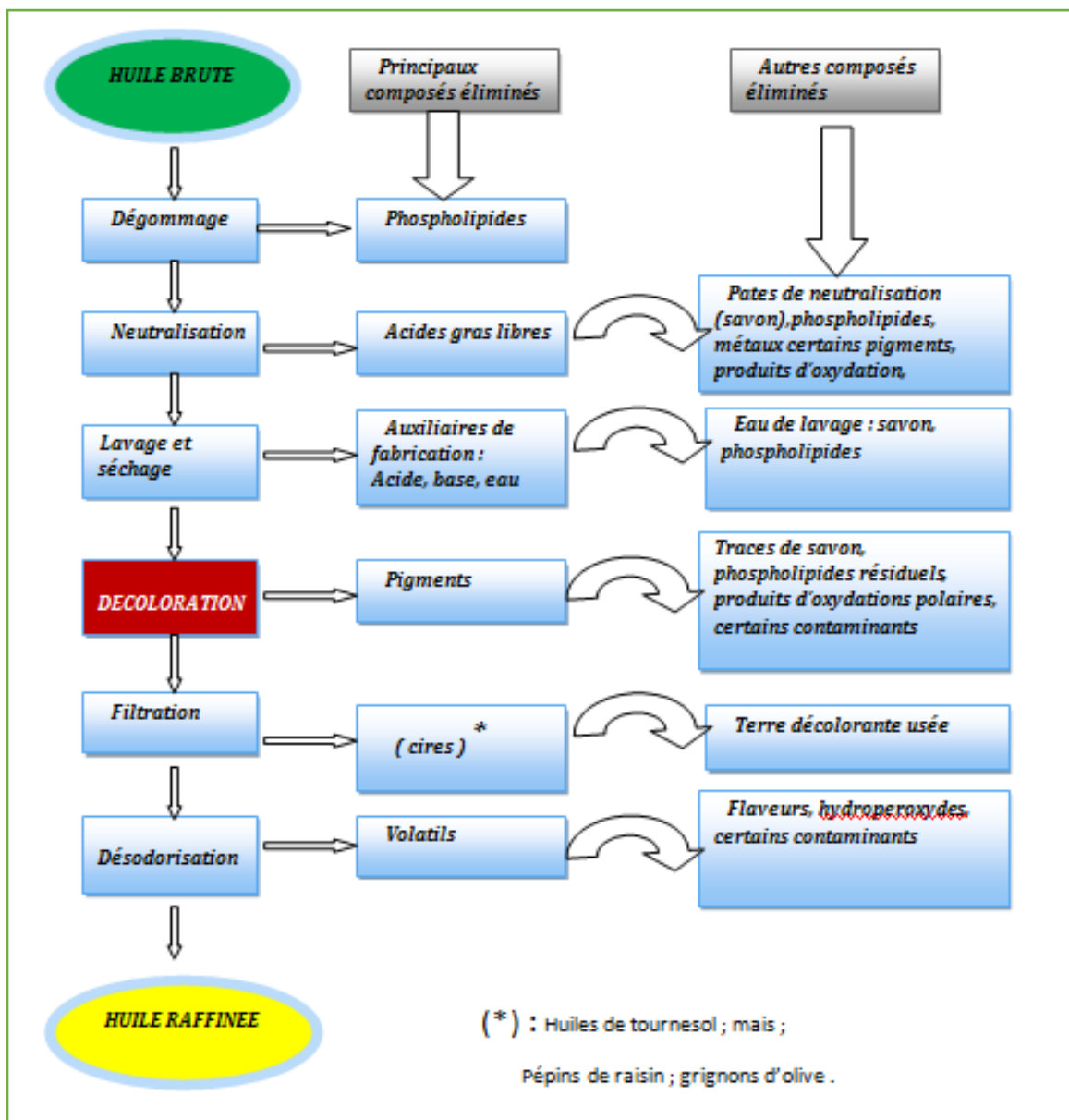


Figure II.6: Diagramme des étapes de raffinage des huiles (Boudei et Buorachouche, 2017).

6. Le Colza (*Brassica napus L*) (Bendana, 2008)

6.1. Biologie du Colza

6.1.1. Description générale

Le colza (*Brassica napus L.*) est cultivé depuis très longtemps. Il appartient à la famille des crucifères, ou brassicacées, c'est-à-dire à la famille de la moutarde. Le mot «Crucifères» signifie «qui portent une croix» et fait allusion à la forme des fleurs, dont les quatre pétales sont disposés en forme de croix. Le colza a des feuilles vertes bleuâtres foncées, glauques, glabres ou portant quelques poils épars près de la marge, partiellement embrassantes. La tige

est assez ramifiée, mais ce caractère varie selon les variétés et les conditions du milieu ; les ramifications prennent naissance à l'aisselle des feuilles supérieures de la tige, et chacune se termine par une inflorescence. L'inflorescence est une grappe allongée de fleurs jaunes rassemblées aux extrémités mais ne dépassant pas les bourgeons terminaux. Les fleurs s'ouvrent successivement à partir de la base de l'inflorescence.

Il existe deux types de colza : le colza oléagineux, dont le canola est un type aux qualités particulières, et le rutabaga, ou navet du Québec. On peut subdiviser le type oléagineux en formes de printemps et d'hiver.

Le colza oléagineux est une culture qui ne tolère pas autant la sécheresse que les céréales. Il s'adapte à toute une gamme de conditions et vient bien dans divers types de sols, à condition que l'eau et l'engrais soient en quantité suffisante. La température de l'air et du sol influent sur la croissance et la productivité également celle du canola (nouvelle variété de colza cultivée principalement au Canada). La température optimale de croissance et de développement se situe juste au-dessus de 20 °C, et la plante doit idéalement être cultivée à une température variant de 12 à 30 °C. Après l'émergence, les plantules préfèrent une température relativement fraîche jusqu'au moment de la floraison ; à partir de la floraison, une température élevée accélère le développement de la plante et raccourcit ainsi la période qui sépare la floraison de la maturité. En effet, les variétés de colza exigent en moyenne 105 jours de culture du semis à la récolte.



Figure I1.7 : Images correspondantes à la plante de colza.

6.1.2. Variétés

A) Le type « hiver » (colza d'hiver) à phase rosette longue, qui demande pour accomplir son cycle végétatif une période hivernale vernalisante ($< 10\text{ °C}$ pendant au moins 40 jours), puis une photopériode longue ; il possède une certaine résistance au froid.

B) Le type « printemps » (colza de printemps) à phase rosette très courte, qui

nécessite aucune phase vernalisante, mais requiert des jours longs ; il est sensible au froid.

A l'automne les organes racinaires (pivot et racines) représentent 50 % de la biomasse totale. Lors de la phase printanière, l'accumulation de la matière sèche est essentiellement le fait de l'accroissement des tiges et des ramifications, ceci jusqu'au stade G4. Au-delà, seules les siliques concourent à l'augmentation de la matière sèche. Ces siliques issues de la transformation des fleurs, sachant que chaque silique comprend environ 20 à 30 graines noires sphériques.

6.1.3. Identification visuelle de la graine de colza

a) Forme

- Forme générale à peu près sphérique, sphérique-oblique ou cuboïde ;
- Présente généralement à l'extrémité hilaire une large surface aplatie ;
- Graines parfois aplatie dans le sens de la longueur, du hile à l'apex, de sorte que le sillon radicaire se trouve allongé sur un des côtés ;
- Sillon radicaire presque absent, ou large et peu profond, ou large et profond (formant une vallée séparant bien les cotylédons) ;
- Radicule légèrement en saillie dans le sillon, ou y affleurant à plat.

b) Couleur

Rougeâtre (notamment chez les graines immatures), grise, gris-noir, ou noir. Plus la couleur de la graine devient davantage claire en passant du brun au jaune brun arrivant au jaune plus la teneur (%) en huile (de la graine) et protéines (tourteau) augmente et inversement pour la teneur en cellulose (tourteau).

c) Surface

- Réticulations peu marquées, parfois à peine visibles ;
- Aréoles petites et peu profondes ;
- Surface recouverte de petit point luisant lui conférant une texture granuleuse ou «sucrée » ;
- Hile ayant une crête linéaire blanche, affleurant ou légèrement en saillie ; chez les graines les plus pâles, le hile peut ressembler à une ligne séparant partiellement en deux la région hilaire, laquelle est plus foncée et légèrement convexe.

d) Dimensions

- Longueur 1.1 à 2.6 mm, largeur 1.3 à 2.3 mm.

6.1.4. Culture

Les différents stades repères du colza sont suivants :

A. Stade cotylédonaire : Seuls les deux cotylédons sont visibles.

- Levée : les jeunes plantes marquent la ligne ;
- Stade A (10) : stade cotylédonaire. Pas de feuilles “vraies”.

B. Formation de la rosette : Stade B : apparition des feuilles. Pas d’entre-nœuds entre les pétioles. Absence de vraiestiges.

- Stade B1 (11) : 1 feuille vraie étalée ou déployée (voir ci-contre) ;
- Stade B2 (12) : 2 feuilles vraies étalées ou déployées ;
- Stade B3 (13) : 3 feuilles vraies étalées ou déployées ;
- Stade B4 (14) : 4 feuilles vraies étalées ou déployées (voir ci-contre) ;
- Stade Bn (1n) : n feuilles vraies étalées ou déployées.

C. Montaison

- Stade C1 (31) : reprise de végétation. Apparition de jeunes feuilles ;
- Stade C2 (32) : entre-nœuds visibles. On voit un étranglement vert clair à la base des nouveaux pétioles. C’est la tige.

D. Boutons accolés

- Stade D1(51) : boutons accolés encore cachés par les feuilles terminales ;
- Stade D2(53) : inflorescence principale dégagée. Boutons accolés. Inflorescences secondaires visibles. Au cours de ce stade, la tige atteint et dépasse la hauteur de 20 cm mesurée entre la base de la rosette et les bouquets floraux.

E. Boutons séparés : Nombreuses fleurs ouvertes.

- Stade E(59) : les pédoncules floraux s’allongent en commençant par ceux de la périphérie.

F. Floraison

- Stade F1 (60) : premières fleurs ouvertes ;
- Stade F2 (61) : allongement de la hampe florale.

G. Formation des siliques

- Stade G1 (70) : chute des premiers pétales. Les 10 premières siliques ont une longueur inférieure à 2 cm. La floraison des inflorescences secondaires commence à ce stade ;
- Stade G2 : les 10 premières siliques ont une longueur comprise entre 2 et 4 cm ;
- Stade G3 : les 10 premières siliques ont une longueur supérieure à 4 cm ;
- Stade G4 (73) : les 10 premières siliques sont bosselées ;
- Stade G5 (81) : grains colorés.

NB : Les chiffres mentionnés après les stades représentent la nomenclature échelle BBCH.

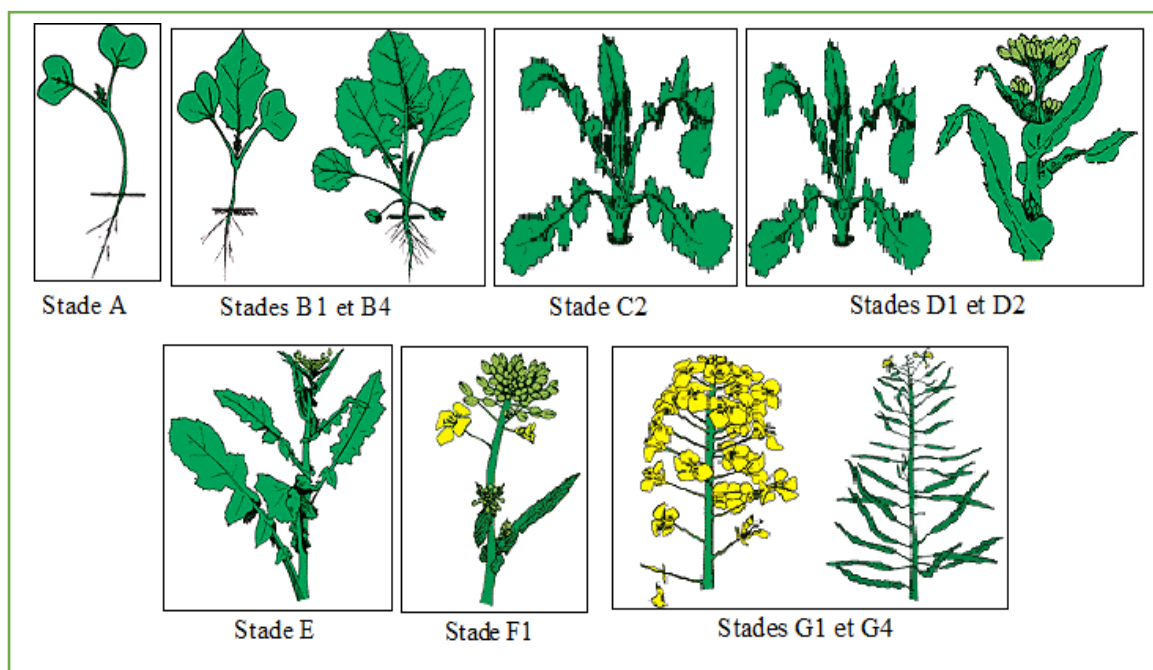


Figure 11.8 : Les différents stades repères du colza.

6.2. Utilisations de colza

6.2.1. Alimentation humaine

L'huile de colza naturelle contient de l'acide érucique, qui est cancérigène pour l'homme à dose importante, mais employé comme additif alimentaire à faible dose. Des variétés à faible teneur en acide érucique dites « 0 », ont été sélectionnées. Ce sont les seules admises pour la consommation humaine. Les variétés dites « 00 » ou double zéro ont une teneur en acide érucique inférieure à 2 % de la fraction lipidique et une teneur en glucosinolates inférieure à 20 micromoles par gramme.

L'huile de colza contient de l'acide oléique (60 %), de l'acide linoléique (22 %), et de l'acide linoléique (ce qui fait d'elle une importante source naturelle d'acides gras ; oméga 3). En Europe c'est l'huile végétale la plus consommée, devant l'huile de tournesol et celle de soja, mais elle n'est pas recommandée pour la friture.

L'huile de colza entre dans la composition de la margarine. La consommation d'huile de colza ou de margarine de colza, pourrait réduire de 70 % le risque de maladies coronariennes.

Les feuilles de colza aussi sont comestibles, à l'instar de celles du chou vert frisé. Certaines variétés sont vendues comme légumes verts, principalement dans les épiceries asiatiques.

6.2.2. Alimentation animales

L'extraction de l'huile fournit un coproduit, le tourteau du colza, qui est une source intéressante pour l'alimentation animale, riche en protéines qui peut concurrencer le tourteau de soja, seulement la valeur énergétique est faible.

Ce produit est employé principalement pour l'alimentation du gros bétail, mais aussi des porcins et de la volaille (bien que moins intéressant pour celle-ci). Sa très faible teneur en glucosinolates peut être responsable de troubles du métabolisme chez les bovins et les porcins. La plante entière est utilisée pour l'alimentation du bétail (plante fourragère).

6.2.3. Plante mellifère

Les fleurs de colza produisent un nectar abondant à partir duquel les abeilles font un miel clair, très riche en glucose, qui doit être extrait assez rapidement des rayons car il a tendance à cristalliser. Ce miel est habituellement mélangé avec d'autres miels plus doux pour la consommation directe ou bien vendu pour la pâtisserie. Il est souvent commercialisé sous l'appellation "miel de printemps".

6.2.4. Engrais vert

Si le colza est cultivé principalement pour sa graine, il sert aussi de plante de couverture en hiver. Ce type de culture est destiné à couvrir le sol et à contribuer ainsi à limiter le lessivage de l'azote. Il est ensuite enfoui, constituant alors un engrais vert.

6.2.5. Biocarburant

L'huile de colza ou huile végétale carburant utilisée directement comme carburant est plus écologique, ce qui évite la transformation en ester méthylique, et améliore l'écobilan, mais

nécessite des transformations plus ou moins importantes au niveau des moteurs. Transformée en ester méthylique, l'huile de colza donne le diester (qui est une marque commerciale), utilisé comme adjuvant du gazole pour limiter la pollution émise par ce dernier, mais le problème est que le diester est une marque déposée et donc plus cher, moins économique, moins écologique par sa transformation que l'huile végétale carburant.

6.2.6. Usages industriels

L'huile de colza est employée dans l'industrie comme agent antimoussant et comme adjuvant dans les herbicides.

Tableau II.4 : Diversité des huiles de colza « taillées sur mesure ».

Acide gras dominant	Symbole	Applications
Acide laurique 40-50 %	C12 :0	Détergents
Acide stéarique 40 %	C18 :0	Margarine, beurre de cacao
Acide oléique 60-85 %	C18 :1D9	Margarine, huile de friture, huile pour salade
Acide ricinoléique	C18 :1OH	Lubrifiants, cosmétiques, pharmacie
Acide vernolique	C18 :1	Résines, peintures
Acide pétrosélinique	C18 :1D6	Polymères, détergents
Acide linoléique	C18 :3D6, 9,12	Produits thérapeutiques
Jojoba – cire	C20, C22	Cosmétiques, lubrifiants
Acide érucique 50 %	C22 :1	Polymères, produits Cosmétiques et pharmaceutiques
Acide érucique 90 %		Peintures



**Chapitre III :
Partie
expérimentale**

3. Introduction

Au cours de ce chapitre, nous avons déterminé les caractéristiques physico-chimiques de huile de colza(indice de réfraction, densité relative, viscosité relative, indice d'acide, l'acidité, indice d'ester, indice de saponification, indice d'iode et le rendement)et les caractéristiques physiques de biodiesel (indice de réfraction, densité relative, viscosité relative, point d'éclair, point d'écoulement, point de trouble, et le rendement)

4. Matériels et méthodes

4.1. Extraction de l'huile des graines de colza

Le tableau suivant regroupe tous les produits et matériels utilisés dans notre étude.

Tableau III.1 : Produits et matériels utilisés.

Produits				Matériels
Nom	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Densité	
Ethanol	C ₂ H ₆ O	46.07	0.789	- Becher (50 ,100 ml)
Méthanol	CH ₄ O	32	0.792	- Ballon rodé (250 ml)
Hydroxyde de potassium	KOH	56.1	0.791	- burette
Acide chlorhydrique	HCl	36.46	1.18	- Pipette graduée
Phénolphtaléine	C ₂₀ H ₁₄ O ₄	318.32	/	- Erlenmeyer
Hexane	C ₆ H ₁₄	86	0.66	- Ampoule à décanter
Iodure de potassium	KI	166.01	/	- Pissette
Empois d'amidon	C ₆ H ₁₀ O ₅	162.141	/	- Réfrigérons à reflux
Thiosulfate de sodium	Na ₂ S ₂ O ₃ ,5H ₂ O	248.18	/	- balance
Ether diéthylique	C ₄ H ₁₀ O	74	0.714	- Mortier en porcelaine
Réactif wijs	ICl	162.357	1.062	- Agitateur magnétique
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	84	0.779	- Bain marie
Les grains de colza	/	/	/	- Densimètre
				- Dessiccateur
				- Thermomètre
				-Viscosimètre
				-papier filter
				-rota-vapeur

4.1.1. Préparation de l'échantillon

a) Décorticage

Les graines de colza obtenues à partir des capsules, sont couvertes d'une couche dure mais fine et facile à décortiquer à la main. Le concassage est réalisé manuellement.

b) Le séchage

Le rôle du séchage est d'éliminer l'humidité. Nous avons séché les graines de colza dans une étuve de séchage à 105 °C pendant 6 heures.

c) Le broyage

Le broyage des graines de colza nous permet d'avoir un substrat homogène et on obtient ainsi une farine fine, l'opération est réalisée par un broyeur.



Photo III.1: Images correspondantes au graines de colza avant et après le broyage.

4.1.2. Extraction par solvant (Soxhlet)

A) Principe

Le principe consiste à effectuer une extraction par un solvant organique à l'aide de dispositif Soxhlet d'une capacité de 250 ml. La farine est épuisée en matière grasse par le passage des solvants. On estime qu'une extraction est totale au bout de 6 heures. Le solvant utilisé est le Hexane.

Une fois l'extraction terminée les solvants sont éliminés à l'aide d'un rota vapeur. Cette extraction repose sur le principe suivant : les composés apolaires comme les corps gras sont insolubles dans les composés polaires comme l'eau, mais solubles dans les solvants apolaires tels que l'hexane. Le point d'évaporation de l'hexane étant inférieur à celui des matières grasses à extraire, il est donc très facile de les séparer par chauffage.

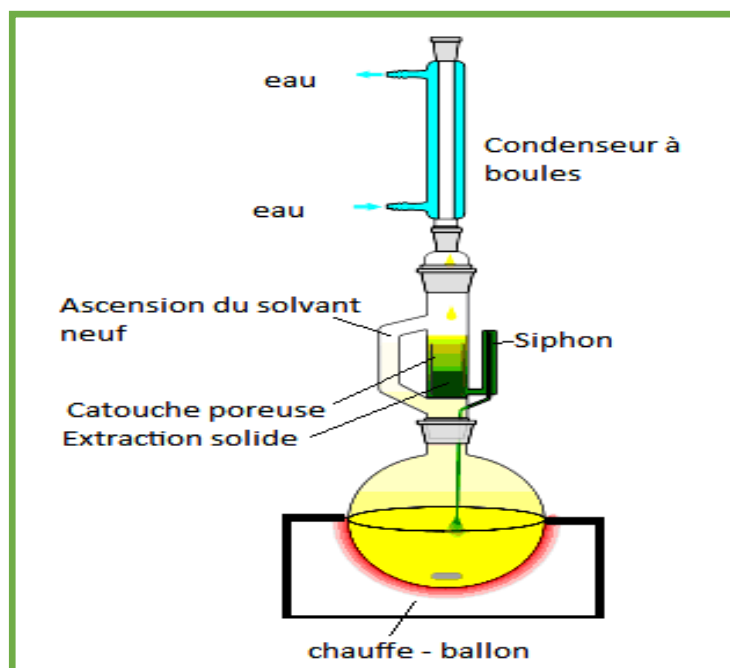


Figure III.1: Montage d'un appareil de soxhlet.

B) Mode opératoire

- Peser 20 g de farine des grains de colza ;
- Introduire l'échantillon dans une cartouche qui est perméable au solvant ;
- Mettre la cartouche dans l'appareil extracteur de "Soxhlet". Ce dernier est muni d'un réfrigérant par le haut, d'un ballon et d'un chauffe ballon par le bas ;
- Verser la quantité nécessaire de solvant 200 ml d'hexane ;
- Conduire le chauffage dans des conditions telles que le débit du reflux soit au moins de 3 gouttes à la seconde ;
- Le solvant va s'évaporer puis réfrigéré, et le liquide tombe sur la substance à épuiser d'une façon à ce que la cartouche soit immergée. Lorsque la partie intermédiaire est suffisamment remplie de solvant, le siphon s'amorce et le solvant contenant la substance à extraire retourne dans le ballon chargé en lipides ;
- Après la durée nécessaire (pendant 6 heures), on récupère la cartouche, d'une part, et le solvant et l'extrait, d'autre part ;
- La solution obtenue est passée dans le rota vapeur pour éliminer par distillation la majeure partie du solvant, ce qui permet de récupérer les lipides seuls (la température d'ébullition des lipides est plus élevée que celle de l'hexane qui s'évapore le premier) ;

- Eliminer les dernières traces du solvant en chauffant le ballon pendant 20 min à 103 °C ;
- Peser le ballon.



Photo III.2: L'extraction d'huile de colza par Soxhlet.



Photo III.3: Séparation d'huile de colza par rota vapeur.

C) Expression des résultats

La teneur en matière l'huile totale exprimée en pourcentage de masse de produit, est donnée par la formule suivante :

$$R = \left[\frac{M_2 - M_1}{M_0} \right] \times 100$$

M_0 : Masse de la prise d'essai (g).

M_1 : Poids du ballon vide (g).

M_2 : Poids du ballon avec l'huile extraite (g).

4.2. Les caractéristiques physico-chimiques d'huile de colza

4.2.1. Caractères physiques

4.2.1.1. La densité

A) Définition (Annou et Chibani, 2016)

La densité d'une substance est égale à la masse volumique de la substance divisée par la masse volumique du corps de référence à la même température. Pour les liquides et les solides, l'eau est utilisée comme référence, pour les gaz, la mesure s'effectue par rapport à l'air.

Les acides gras ont une densité inférieure à celle de l'eau ; nous avons mesuré la densité d'huile avec un densimètre et corrigé la valeur mesurée par la relation suivante :

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

B) Principe

Le principe est basé sur la mesure de la masse, à température ambiante, d'un volume de corps gras contenu dans le pycnomètre préalablement étalonné à la même température. Elle est exprimée en gramme par ml ou en kilogramme par litre.

C) Mode opératoire

- Nettoyer le tube de remplissage par l'acétone avant l'utilisation, puis on a branchement du tube de remplissage ;
- Visser le tube de remplissage à la main jusqu'à ce qu'une certaine résistance se fasse sentir, on a fixation de l'adaptateur de seringue ;
- Retirer la vis d'obturation sur le côté de l'instrument ;
- Visser l'adaptateur à la main jusqu'à ce qu'une certaine résistance se fasse sentir, puis on a mise en marche de l'instrument ;
- Appuyé sur la touche "Power On" l'appareil passe immédiatement à l'écran principal (mode de mesure). Puis appliquer une pression du pouce pour remplir une quantité d'huile, ensuite attendre quelques secondes pour stabiliser, et noter le résultat ;
- Enfin mise à l'arrêt de l'instrument, appuyer sur la touche "Power Off" jusqu'à ce que (Éteindre) s'affiche et nettoyer l'instrument.



Photo III.4 : Densimètre utilisé pour la mesure de la densité.

4.2.1.2. La viscosité

A) Principe et mode opératoire

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

Le viscosimètre mesure la viscosité des liquides newtoniens transparents. Cette viscosité est corrélée au temps nécessaire à une bille pour tomber d'une distance définie. Le mouvement de roulement et de glissement de la bille à travers l'échantillon rempli dans un tube de mesure cylindrique légèrement incliné est décrit au moyen du temps de chute. Les résultats des tests sont donnés sous forme de viscosité dynamique en utilisant l'unité absolue normalisée au niveau international de " milli pascal secondes " (mpas).

La viscosité d'huile d'un viscosimètre à chute de bille contenue dans un bain à une température donnée, dont le dispositif est illustré (photo III.5).

Une sphère (bille de stainless steel) se déplace sous l'action de la pesanteur dans un tube en verre qui contient le fluide à expérimenter. La bille atteint rapidement une vitesse limite, ce qui permet de calculer la viscosité du liquide. On mesure le temps nécessaire à la bille pour parcourir la distance entre deux traits gravés sur le tube en verre.



Photo III.5 : Mesure de la viscosité à l'aide d'un viscosimètre.

B) Expression des résultants

On calcule avec la relation suivante la viscosité dynamique.

$$\mu = K \times (\rho_b - \rho_h) \times t$$

t : Temps par seconde.

ρ_h : Masse volumique d'huile (g/cm^3).

ρ_b : Masse volumique de bille pour size 2 (2.230 g/cm^3).

K = Constante viscosimètre (0.09248) pour bille size 2.

L'unité de viscosité obtenu est centpoise (1cp = mPas)

On calcule la viscosité cinématique par la relation suivante :

$$\vartheta = \frac{\mu}{\rho h}$$

4.2.1.3. Indice de réfraction (Boudei et Bourachouche, 2017)

A) Définition

L'indice de réfraction d'une huile est le rapport entre le sinus de l'angle d'incidence et les sinus de l'angle de réfraction d'un rayon lumineux de longueur d'onde déterminée faisant circuler de l'air dans l'huile maintenue à température constante. Il est utilisé pour l'identification et comme critère de pureté des huiles.

B) Principe

Suivant le réfractomètre utilisé, soit mesurer directement l'angle de réfraction, soit observer la limite de réflexion totale ; l'huile étant maintenue dans les conditions d'isotropisme et de transparence.

C) Mode opératoire

- Nettoyer la lame du réfractomètre en utilisant du papier absorbant ;
- Étalonner l'appareil par l'eau distillée dont l'indice de réfraction est égale à 1.33 ;
- Nettoyer la lame du réfractomètre en utilisant du papier absorbant ;
- Déposer quelques gouttes d'huile à analyser dans la lame de réfractomètre et régler le cercle de chambre sombre et Claire dans la moitié, et effectuer la lecture des résultants en prégnant compte de la température ;
- Appareillage utilisé : Réfractomètre.

D) Expression de calcul : On calcule l'indice de réfraction par la relation suivante:

$$n_d^{20} = n_d^T + 0.00035(T - 20)$$

n_d^{20} : L'indice de réfraction à 20 °C.

n_d^T : L'indice de réfraction à la température de l'analyse.

T : La température de l'échantillon pendant l'analyse.

0,00035 : La variation de l'indice de réfraction des triglycérides par degré au voisinage de 20 °C.

4.2.2. Caractères chimiques

4.2.2.1. Indice d'acide (ISO 660 deuxième édition 15-05-1996)

A) Définition

L'acidité est le pourcentage d'acide gras libre dans la matière grasse (huile), elle est exprimée en pourcentage d'acide oléique. Il nous renseigne sur le degré d'hydrolyse.

B) Principe et mode opératoire

On dissout une prise d'essai dans l'éthanol, portée au voisinage de l'ébullition et préalablement neutralisée par une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium à (0.1 N) en présence de phénolphtaléine, on titre les acides gras libres à l'aide de la même solution éthanolique.



Dans une fiole conique de 250 ml, peser 2 g d'huile. Dissoudre la prise d'essai dans 100 ml environ du mélange à parts égales d'éthanol et de diéthyléther préalablement neutralisé.

Titrer en agitant, avec une solution éthanolique d'hydroxyde de potassium (0.1 N) jusqu'à coloration rose de la phénophtaléine persistant pendant au moins 10 secondes (Wolf, 1969.AFNOR ,1981).

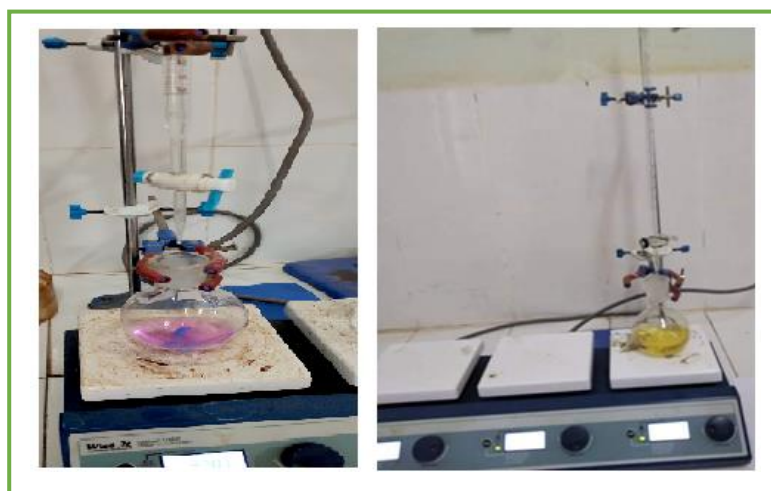


Photo III.6 : Titrage d'huile de colza pour l'acidité.

C) **Expression de calcul** : L'indice d'acide est donné par la relation suivant :

$$I_A = (V \times 56.1 \times N) / P$$

V : Désigne le volume de potasse employé en (ml).

N : Normalité de la solution éthanolique d'hydroxyde de potassium (0.1 N).

P : Masse de la prise d'essai en (g).

4.2.2.2. Indice de saponification (AFNOR T60 206)

A) Définition

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.

B) Principe et mode opératoire

La prise d'essai est soumise à une ébullition à reflux avec une solution d'hydroxyde de potassium puis titrée par l'acide chlorhydrique (HCl) en présence d'un indicateur coloré (phénolphtaléine).

On pèse, à 5 mg près, environ 2 g d'échantillon pour essai dans un ballon rôdé. On ajoute à la prise d'essai 25 ml de la solution éthanolique d'hydroxyde de potassium (0,5 M) et quelques pierres ponce, et on fait bouillir doucement au reflux, en agitant de temps en temps, pendant 60 mn, on ajoute à la solution, chaude, 1 ml de la solution de phénolphtaléine (solution à 10 g/L dans l'éthanol à 95 % (v/v) et on titre avec la solution titrée d'acide chlorhydrique (HCl = 0,5 mol/L) jusqu'à ce que la couleur rose de l'indicateur disparaisse. Un essai à blanc est effectué parallèlement en suivant le même mode opératoire. Deux essais sont effectués sur le même échantillon pour essai.



Photo III.7 : Titrage d'huile de colza (avant et après) pour Is.

C) Expression de calcul

L'indice de saponification I_S est donné par la formule suivant :

$$I_S = \frac{C \times 56.1 \times (V_0 - V_1)}{m}$$

V_0 : Volume, en ml de la solution titrée d'acide chlorhydrique utilisée pour l'essai à blanc.

V_1 : Volume, en ml de la solution titrée d'acide chlorhydrique utilisée pour la détermination.

C : Concentration exacte, en moles par litre, de la solution titrée d'acide chlorhydrique utilisée.

m : Masse, en gramme, de la prise d'essai. Le résultat donné avec une décimale est la moyenne arithmétique des deux déterminations.

4.2.2.3. Indice d'ester (Boudei et Bourachouche, 2017)

Indice d'ester d'un corps gras est la masse d'hydroxyde de potassium (KOH), exprimée en milligramme, nécessaire pour saponifier les acides gras estérifiés présents dans un gramme de corps gras.

Il permet aussi de déterminer la masse molaire (donc la structure) des glycérides, cet indice n'est pas mesuré il est donné par la relation suivante :

$$I_E = I_S - I_A$$

I_E : Indice d'ester.

I_S : Indice de saponification.

I_A : Indice d'acide.

4.2.2.4. Indice d'iode (Site internet .2)

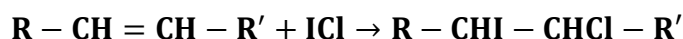
A) Définition

L'indice d'iode est le nombre en gramme d'iode fixé par 100 g de corps gras. Il nous renseigne sur le degré d'insaturation des chaînes carbonées des acides gras constitutifs des matières grasses.

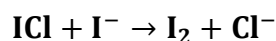
La méthode de Wijs nous sert à déterminer par expérimentation le nombre de doubles liaisons que possède un acide gras. Cela peut présenter un intérêt pour identifier un acide gras si on connaît d'autres de ses caractéristiques.

B) Principe et mode opératoire

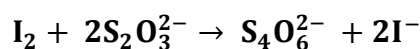
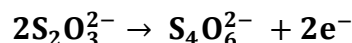
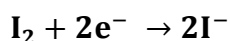
Dans cette méthode, on utilise le réactif de Wijs qui est une solution de monochlorure d'iode ICl , composé plus réactif que le di-iode, mais strictement équivalent à celui-ci du point de vue du nombre de moles fixées sur les doubles liaisons. On fait alors agir le réactif de Wijs, que l'on met en excès connu, sur un corps gras non saturé, ICl se fixe sur les doubles liaisons.



L'excès de réactif reste en solution, on ajoute alors de l'iodure de potassium en fort excès (ce composé sert également à solubiliser le di-iode libéré) qui se combine à ICl en libérant du di-iode suivant la réaction suivante :

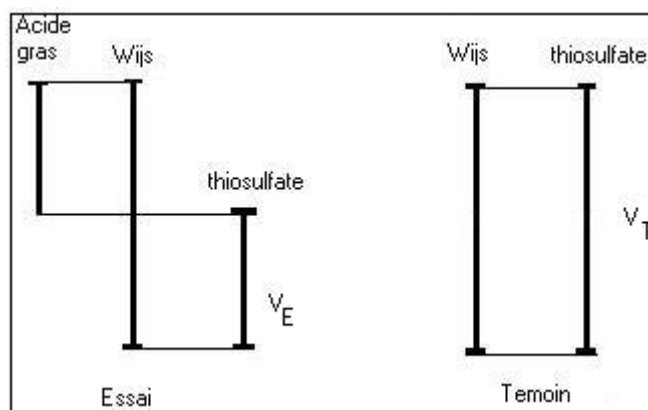


Ainsi le di-iode libéré est dosé par une solution de concentration molaire connue de thiosulfate de sodium, en présence d'empois d'amidon, ajouté en fin de dosage.



On réalise un dosage témoin dans les mêmes conditions, mais sans corps gras, afin de pouvoir déterminer la quantité de di-iode qui a saturé les doubles liaisons.

Schéma du dosage :



V_T correspond au volume de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ versé au témoin.

V_E correspond au volume de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ versé à l'essai.

Une masse d'acide gras est mis en excès avec du réactif de Wijs. L'excès est dosé par une solution de thiosulfate (V_E). En parallèle, un témoin est réalisé dans les mêmes conditions (même réactifs mais sans corps gras).

Matériels

- Deux erlenmeyers avec bouchon adaptable ;
- Une pipette jaugé de 20 mL ;
- Une burette.

Solutions

- Le cyclohexane ;
- Le réactif de Wijs ;
- L'eau distillée ;
- L'iodure de potassium a 100 g. L⁻¹ ;
- Le thiosulfate de sodium a concentration de 0.1 mol. L⁻¹ à peu près.

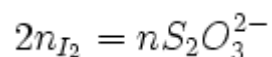
Étapes

- Dans l'erlenmeyer, introduire : une masse de corps gras précisément pesée proche de 0.2 g, 20 mL de cyclohexane et 20 mL de réactif de Wijs ;
- Boucher et agiter énergiquement ;
- Laisser reposer 40 minutes à l'obscurité en secouant de temps à autre ;
- Ajouter ensuite : 100 mL d'eau distillée et 20 mL d'iodure de potassium à 100 g. L⁻¹ ;
- Boucher et agiter vigoureusement pendant 5 minutes ;
- Doser l'iode constitué par le thiosulfate de sodium ;
- Réaliser dans les mêmes conditions un témoin en utilisant la moitié des réactifs mais sans corps gras.

C) Expression de calcule

(Si un témoin a été réalisé avec tous les réactifs, ne pas multiplier V_T par deux.)

Une mole de (I_2) réagit avec 2 moles de ($S_2O_3^{2-}$) donc :



$$n_{(I_2)} = \frac{C_{S_2O_3^{2-}} \times (V_T - V_E)}{2}$$

$$m_{(I_2)} = \frac{C_{S_2O_3^{2-}} \times (V_T - V_E) \times M_{I_2}}{2}$$

Par la suite, il faut rapporter à 100 g de corps gras.

$$m(I_2) \text{ g} \longrightarrow m(\text{corps gras}) \text{ g}$$

$$I_i \longrightarrow 100 \text{ g}(\text{corps gras})$$

Donc l'indice d'iode est donné par la relation suivante :

$$I_i = \frac{m_{(I_2)} \times 100}{m_{(\text{corps gras})}}$$

4.3. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

A) Principe de la technique (Henache, 2011)

L'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule provient de l'interaction de la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Elle requiert que les mouvements de vibration et de rotation de la molécule modifient son moment dipolaire. C'est uniquement dans ces conditions que le champ électrique alternatif peut interagir la molécule et entraîner une modification de l'amplitude de l'un de ces mouvements.

B) Spectre infrarouge (Henache, 2011)

Le spectre d'adsorption se présente sous forme d'un graphique portant la transition **T** en fonction de la longueur d'onde λ exprimée en μm ou du nombre d'onde ($1/\lambda$) noté γ et exprimé en cm^{-1} . La transmission est fréquemment exprimée en pourcentage, elle est donnée par le rapport : ($T = I / I_0$)

Elle est liée à l'absorbance **A** (densité optique) par la relation suivant :

$$A = \log (1/T) = \epsilon . l . c$$

I₀ : intensité de la radiation incidente.

I : intensité de la radiation après absorption.

ϵ : coefficient d'absorbance (coefficient d'extinction molaire).

l : longueur du trajet optique au travers du milieu absorbant, exprimé en (cm).

C : concentration de la substance analysée en ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Il s'agit sans doute de l'une des techniques spectroscopiques les plus utilisées, les bandes d'absorption dans le spectre IR sont caractéristiques des vibrations internes de la molécule.



Photo III.8 : Spectroscopie infrarouge (Agilent Cary 660 FTIR).

4.4. La transestérification

La transestérification est la technique classique la plus utilisée pour la production de biodiesel. Au cours de cette réaction les huiles végétales réagissent avec des molécules de méthanol pour former des mono esters méthyliques et du glycérol.

Dans notre étude nous avons appliqué cette méthode sur l'huile de colza extraire pour obtenir un biodiesel. Le procédé à effectuer est comme suit :

4.4.1. Protocole de synthèse de biodiesel

A) Synthèse de biodiesel (Boulghiti et Hachemi, 2020)

Pour la réaction de transestérification, un ballon à trois cols avec un condenseur vertical a été utilisé. Le mélange réactionnel a été formé avec un rapport massique méthanol/huile (20 %) en présence de 1 % en poids de catalyseur KOH. La réaction a été effectuée à 60 °C pendant une heure. Une mole des triglycérides (TG) réagit avec trois moles de méthanol pour former trois moles d'esters méthyliques (MES) et une mole de glycérine (GL) :

Après l'achèvement de la réaction, le mélange final a été laissé se déposer dans une ampoule de décantation pendant 24 heures afin de permettre la séparation dans la phase supérieure contenant des esters méthyliques et la couche inférieure contenant de la glycérine. La phase d'ester brut séparée contenait également des traces de glycérine, de méthanol ainsi que de catalyseur, donc trois lavages avec 20 % en poids d'eau tiède (45 °C) ont été nécessaires à fin d'éliminer le glycérol, le méthanol et les résidus de catalyseur. Après lavage, nous avons chauffé le produit final à 105 °C pour enlever l'eau résiduel.

B) Matériels et les produits utilisés**Tableau III.2 :** Matériels et produits utilisés.

Matériels	Produits
Un ballon de 500 ml	Le méthanol
Une balance	Hydroxyde de potassium (KOH)
Thermomètre	Huile de colza
Un système de refroidissement	L'eau distillée
Système de chauffage au bain-marie	
Agitateur + un barreau magnétique	
Entonnoir et des ampoules de décantation	
Les bécchers de 50 et de 100 ml	

C) Calculs de la quantité de réactifs

La masse d'huile de colza choisie est 30 g

30 g d'huile \longrightarrow 100 %

m (KOH) \longrightarrow 1 %

m(CH₃OH) \longrightarrow 20 %

Toutes les quantités des produits utilisés sont résumées dans le tableau (III.3).

Tableau III.3: Quantités des réactifs utilise pour la transestérification.

Huile	Méthanol (CH ₃ OH)	Catalyseur(KOH)
30 g	6 g	0.3 g

D) Les étapes de synthèse de biodiesel

Le protocole de synthèse de biodiesel comporte les étapes suivantes :

- On mélange 0.3 g d'hydroxyde de potassium et 6 g de méthanol avec agitation ;
- Chauffée l'huile jusqu'à 60 °C ;
- Ajoute le mélange de catalyseur et de KOH et après 1 heure de réaction on mit le mélange dans une ampoule à décanter pendant 24 heures ;
- Afin de permettre la séparation des phases, la phase supérieure contenant de biodiesel et la couche inférieure contenant de la glycérine ;
- Après séparation on verse la glycérine dans un flacon et laisser le biodiesel dans l'ampoule ;

- Ensuite nous avons procédé au lavage pour éliminer les impuretés, le méthanol et l'hydroxyde de potassium restant du biodiesel, pour chaque lavage on verse 20 ml d'eau distillée tiède (45 °C) ;
- Après lavage, nous avons chauffé le produit final à 105 °C pour enlever l'eau résiduel.



Photo III.9 : Les différentes étapes de synthèse de biodiesel.

4.4.2. Calcule le rendement de biodiesel

Le rendement de biodiesel produit est calculé selon la formule suivante (**Anietie et al, 2018**) :

$$\eta = \frac{m_{\text{biodiesel}}}{m_{\text{huile}}} \times 100 \%$$

η : Le rendement de production de biodiesel en (%).

$m_{\text{(biodiesel)}}$: la masse de biodiesel obtenue en (g).

$m_{\text{(huile)}}$: la masse de l'huile de colza utilisée en (g).

4.4.3. Caractérisation physiques du biodiesel obtenu

La densité, la viscosité et Spectroscopie infrarouge (FTIR) du biodiesel sont mesurées de la même manière que l'huile de colza.

A) Le point d'écoulement

L'échantillon préalablement chauffé 45 °C est refroidi 35 °C à une vitesse déterminée, et ses caractéristiques d'écoulement sont observées à des intervalles de 3 °C. La température la plus basse à laquelle il coule encore est notée, elle correspond au point d'écoulement, lequel est exprimé sous forme d'un nombre entier, positif ou négatif ou nul, multiple de trois.

B) Le point d'éclair**• Application de test de vase ouvert**

L'allumage est passé horizontalement sur la surface du liquide, tandis que la tasse et le liquide sont chauffés, pour vérifier que les fumées sont «éclairées». Nous répétons le test avec l'augmentation des températures de l'échantillon jusqu'à ce qu'il atteigne un point où l'échantillon continue de brûler nous arrêtons, on note la température et le test de point d'éclair prend fin à cette étape, c'est le point d'éclair.

C) Le point de trouble

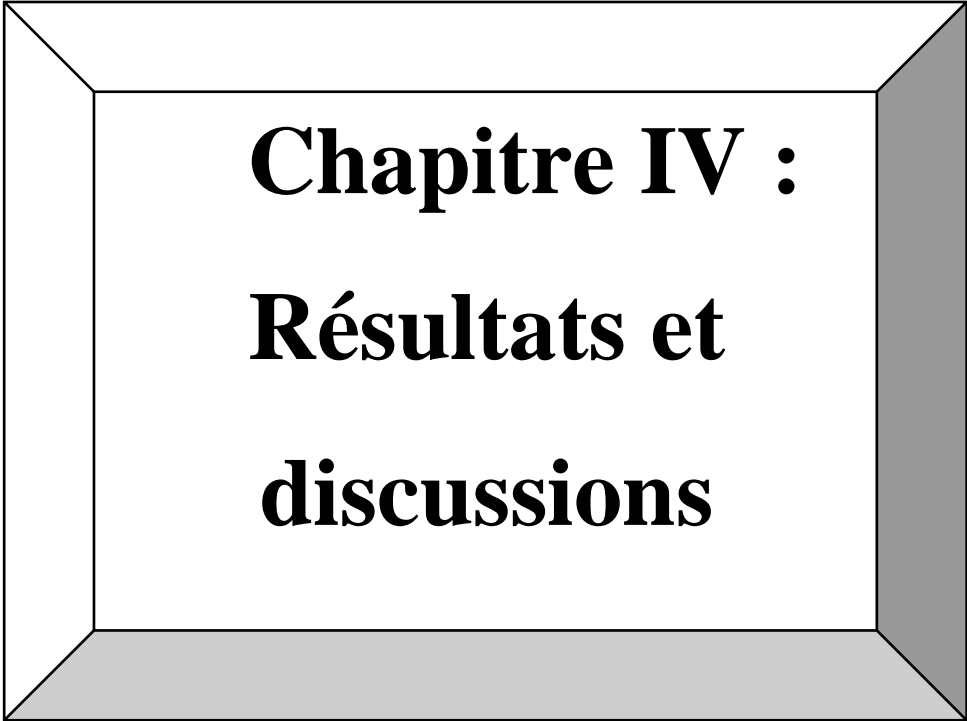
La norme ASTM D2500 a décrit une méthode pour le point de trouble. Ce dernier est la température d'apparition des cristaux des paraffines ou d'autres produits insolubles par l'abaissement de température.

Appareillage

- Un bécher en verre de capacité 50 mL équipé d'un bouchon perforé au milieu ;
- Un thermomètre ;
- Un réfrigérateur.

Mode opératoire

On remplit à moitié le bécher puis on ferme avec le bouchon perforé et on fait introduire le thermomètre dans le bécher à travers le trou du bouchon. Ensuite on introduit le bécher, contenant le biodiesel, dans le congélateur du réfrigérateur et on examine l'état physique du biodiesel toutes les fois que la température baisse de 3 °C.



**Chapitre IV :
Résultats et
discussions**

1. Calcule le rendement d'huile de colza

Masse initiale : c'est la masse des graines de colza avant l'extraction 100 g

Masse d'huile = masse ballon avec l'huile – masse du ballon vide.

$$m(\text{huile}) = 111.62 - 77.10$$

La masse d'huile de colza : $m(\text{huile}) = 34.52 \text{ g}$

$$\mathcal{R} = \frac{m_{\text{huile}}}{m_{\text{graines}}} \times 100 \% = \frac{34.52}{100} \times 100$$

Donc le rendement d'huile de colza est : $R = 34.52 \%$

2. Les caractéristiques physicochimiques d'huile de colza

2.1. La densité

- La densité mesurer à température 40 °C : $d = 0.904$
- La densité calculée à température 20 °C :

$$d^{20} = 0.904 + 0.00068(40 - 20) \Rightarrow d^{20} = 0.917$$

2.2. La viscosité

La viscosité dynamique est calculée selon la relation suivante :

$$\mu = K \times (\rho_b - \rho_h) \times t$$

Pour bille size 3 : $\rho_b = 8.130 \text{ g/cm}^3$, $k = 0.06548$

À température 40 °C : $t = 78 \text{ s}$, $\rho_h = 0.904 \text{ g/cm}^3$

$$\mu = 0.06548 \times (8.130 - 0.904) \times 78$$

La viscosité dynamique : $\mu = 36.90 \text{ mpa.s}$

On calcule la viscosité cinématique par la relation suivante : $\nu = \mu/\rho_h$

$$\nu = 36.90 / 0.904$$

La viscosité cinématique : $\nu = 40.820 \text{ mm}^2/\text{s}$

2.3. L'indice de réfraction

- T : La température de l'échantillon pendant l'analyse est : $T = 32 \text{ °C}$
- n_d^T : L'indice de réfraction mesurer à la température de l'analyse est : **1.4676**

Danc l'indice de réfraction d'huile de colza calculée à la température 20 °C est :

$$n_d^{20} = 1.4676 + 0.00035(32 - 20) \implies n_d^{20} = 1.4718$$

2.4. L'indice d'acide

- Volume d'hydroxyde de potassium : $V_{\text{KOH}} = 0.2 \text{ ml}$
- La masse d'huile utilisé : $m_{(\text{huile})} = 2 \text{ g}$

$$I_A = (0.2 \times 56.1 \times 0.1) / 2 \implies I_A = 0.561$$

Danc l'indice d'acide de l'huile de colza est : $I_A = 0.561$

2.5. L'indice de saponification

L'indice de saponification I_S est calculé par la formule suivante :

$$I_S = [(V_0 - V_1) \times C \times 56.1] / m$$

- Volume d'acide chlorhydrique utilisé : $V_0 = 17.8 \text{ ml}$.
- Volume d'acide chlorhydrique utilisé : $V_1 = 5.6 \text{ ml}$.
- Concentration d'acide chlorhydrique utilisé : $C = 0.5 \text{ mol/l}$.
- Masse de la prise d'essai : $m = 2 \text{ g}$.

$$I_S = [(17.8 - 5.6) \times 0.5 \times 56.1] / 2$$

L'indice de saponification de l'huile de colza est : $I_S = 171.105$

L'indice de saponification est en relation avec la longueur des acides gras constituants d'huile. Il détermine la masse de KOH en mg nécessaire pour saponifier les acides gras combinés dans un gramme de corps gras. Aussi, l'indice de saponification I_S permet de calculer le poids moléculaire PM de l'huile selon la formule suivante (Berna, 2009).

- $PM = (1000 \times 56 \times 3) / I_S$ pour une huile neutre.
- $PM = 1000 \times (1 - I_A / I_S) \times 56 \times 3 / (I_S - I_A)$ pour une huile acide.

Donc : $PM = 1000 \times (1 - 0.561 / 171.105) \times 56 \times 3 / (171.105 - 0.561) = 979.26 \text{ g/mole}$.

2.6. L'indice d'ester

L'indice d'ester est donné par la relation suivante :

$$I_E = I_S - I_A$$

- L'indice de saponification $I_S = 171.105$
- L'indice d'acide $I_A = 0.561$

Donc : $I_E = 171.105 - 0.561 \implies I_E = 170.544$

2.7. L'indice d'iode

L'indice d'iode est calculé par la relation suivante :

$$V_T = 14.8 \text{ ml} ; V_E = 5.7 \text{ ml} ; C = 0.1 \text{ mol/l} ; m = 0.1289 \text{ g}$$

$$m_{(I_2)} = \frac{C_{S_2O_3^{2-}} \times (V_T - V_E) \times M_{I_2}}{2}$$

$$m_{(I_2)} = \frac{0.1 \times (14.8 - 5.7) \times 10^{-3} \times 254}{2} = 0.1155 \text{ g}$$

$$\text{Donc : } \mathbf{Ii} = \frac{m_{(I_2)} \times 100}{m_{(\text{corps.gras})}} = \frac{0.1155 \times 100}{0.1289} \implies \boxed{\mathbf{Ii} = 89.65}$$

Tableau IV.1: Les caractéristiques physico-chimiques d'huile de colza.

Les caractéristiques	Les valeurs
Indice d'acide	0.561
Indice de saponification	171.105
Indice d'ester	170.544
Indice d'iode	89.65
Indice de réfraction à 32°C	1.4676
Indice de réfraction à 20°C	1.4718
La densité à 40 °C	0.904
La densité à 20 °C	0.917
La viscosité dynamique 40°C (mpas)	36.90
La viscosité cinématique 40 °C (mm ² /s)	40.82

Dans le (tableau IV.1) on remarque que l'huile de colza présente une acidité faible (inférieur à 1) ce qui nous permet de produire du biodiesel en une seule étape (par transestérification) (John, 2019). L'indice d'iode est en relation direct avec le degré d'insaturation de l'huile et pourrait être utilisé pour quantifier la quantité de doubles liaisons présentes dans l'huile qui reflète la sensibilité de l'huile à l'oxydation. Au fur et à mesure que la valeur de Ii augmente sa diminue la qualité d'huile et du biodiesel produit. Le **Ii** obtenu pour l'huile de colza est faible par rapport à d'autres huiles tel que l'huile de tournesol qui présente une valeur de 125. Cela veut dire que le biodiesel produit à partir de l'huile de colza est plus stable que celui produit à partir de l'huile de tournesol (Oliver, 2019)

3. Calcule du rendement de biodiesel

Le rendement de biodiesel produit est calculé selon la formule suivante :

$$\eta = \frac{m_{\text{biodiesel}}}{m_{\text{huile}}} \times 100 \%$$

- La masse de biodiesel obtenue : $m = 28.2325$ g
- La masse de l'huile de colza prendre : $m = 30$ g

Donc : $\eta = \frac{28.2325}{30} \times 100 = 94.10 \%$ \implies $\eta = 94.10 \%$

Le rendement du biodiesel obtenu à partir de l'expérience que nous avons fait était très bien

4. Caractérisation du biodiesel obtenu

4.1. La densité

- La densité de biodiesel à température 40 °C est : $d = 0.868$
- La densité de biodiesel à température 15 °C est : $d = 0.879$

4.2. La viscosité

On calcule avec la relation suivante, la viscosité dynamique : $\mu = k \times (\rho_b - \rho_h) \times t$

- Pour bille n° 2 : $\rho_b = 2.230$ g/cm³ , $k = 0.09248$
- À température 40 °C : $t = 42.14$ S , $\rho_h = 0.879$ g/cm³

$$\mu = 0.09248 \times (2.230 - 0.879) \times 42.14$$

Donc la viscosité dynamique est : $\mu = 5.265$ mpas

On calcule la viscosité cinématique par la relation suivante : $\nu = \mu / \rho_h$

$$\nu = 5.265 / 0.879$$

Donc la viscosité cinématique est : $\nu = 5.989$ mm²/s

4.3. L'indice de réfraction

T : La température de l'échantillon pendant l'analyse est : $T = 32$ °C

n_d^{32} : L'indice de réfraction à la température de l'analyse est : **1.4512**

$$n_d^{20} = n_d^T + 0.00035(T-20)$$

$$n_d^{20} = 1.4512 + 0.00035(32-20)$$

Donc l'indice de réfraction de biodiesel est : $n_d^{20} = 1.4554$

4.4. Le point d'écoulement

Température obtenue par thermomètre : - 20 °C.

Donc : - 20 +3 \Rightarrow - 17 °C

Le point d'écoulement de biodiesel obtenue est : - 17 °C

4.5. Le point d'éclair

Le point d'éclair de biodiesel obtenue est : 186 °C

4.6. Le point de trouble

Le point de trouble de biodiesel obtenue est : 04 °C

Tableau IV.2 : Les caractérisations du biodiesel obtenu.

Caractérisations du biodiesel obtenu		Normes Américain
La densité à 15 °C (g/cm ³)	0.879	0.860 - 0.900
La densité à 40 °C (g/cm ³)	0.868	/
Indice de réfraction à 20 °C	1.4554	
Indice de réfraction à 32 °C	1.4512	
La viscosité dynamique à 40 °C (mpas)	5.265	
La viscosité cinématique à 40 °C (mm ² /s)	5.989	1.9 – 6.0
Le point d'écoulement (°C)	-17	
Le point d'éclair (°C)	186	min 120
Le point de trouble (°C)	4	

La viscosité cinématique du biodiesel est fortement influencée par la matière première utilisée. Elle doit être aussi faible que possible, car une viscosité plus élevée de carburant entraîne une atomisation plus faible du jet de carburant et un fonctionnement moins précis des injecteurs de carburant (**John, 2019**).

Sur le (tableau IV.3), on observe que la viscosité cinématique de biodiesel produit à partir d'huile de colza est de 5.98 mm²/s, c'est une valeur très proche de celle prescrite par les normes ASTM. La densité et le point d'éclair sont bien dans les normes prescrites par ASTM, ce résultat nous permet de dire que le biodiesel produit à partir de l'huile de colza est de bonne qualité.

5. Spectroscopie infrarouge (FTIR) d'huile de colza et sont biodiesel.

Les spectres FT-IR (Figure IV.1 (a)) montrent une bande très intense autour de 1750 cm^{-1} . Cette bande correspond à la vibration d'élongation des groupements carbonyles ; caractéristiques des huiles. Ce même groupe est également visible dans le spectre correspondant au biodiesel synthétisé (Figure IV.2 (b)), mais celui-ci est caractéristique des esters méthyliques. Les bandes situées autour de $1230\text{-}1234\text{ cm}^{-1}$ sont dues aux vibrations d'élongation asymétrique des liaisons (C-O) des triacylglycérols dans les huiles. De plus, les bandes situées à la même longueur d'onde dans le cas du biodiesel sont moins intenses, ce qui nous permet de dire que la transestérification a été réalisée avec succès. L'analyse spectrale d'huile montre l'existence d'une bande à $721\text{-}723\text{ cm}^{-1}$, cette bande résulte de la rotation plane des groupements méthylène pour les alcanes linéaires de quatre atomes de carbone ou plus. Cette bande est similaire dans le spectre de biodiesel, mais de moindre intensité. Bandes à $\sim 3005\text{ cm}^{-1}$ et à $2922/2852\text{ cm}^{-1}$ sont affectés aux vibrations $\text{C}_{\text{sp}2}\text{-H}$ et $\text{C}_{\text{sp}3}\text{-H}$ (asymétriques et symétriques), respectivement (Gingasou et al, 2016).

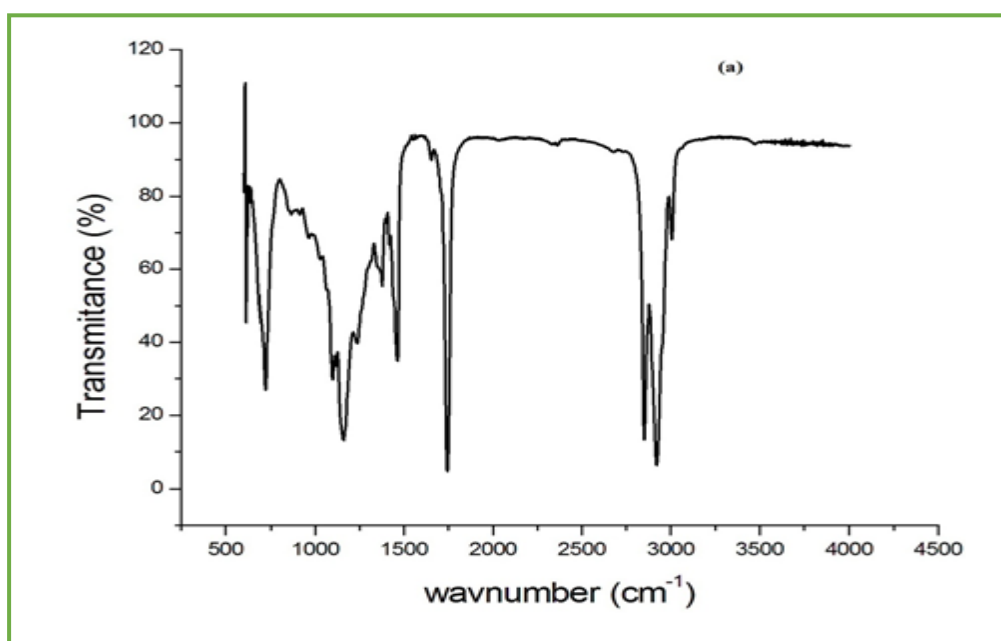


Figure IV.1 (a) : Spectres IR d'huile de colza.

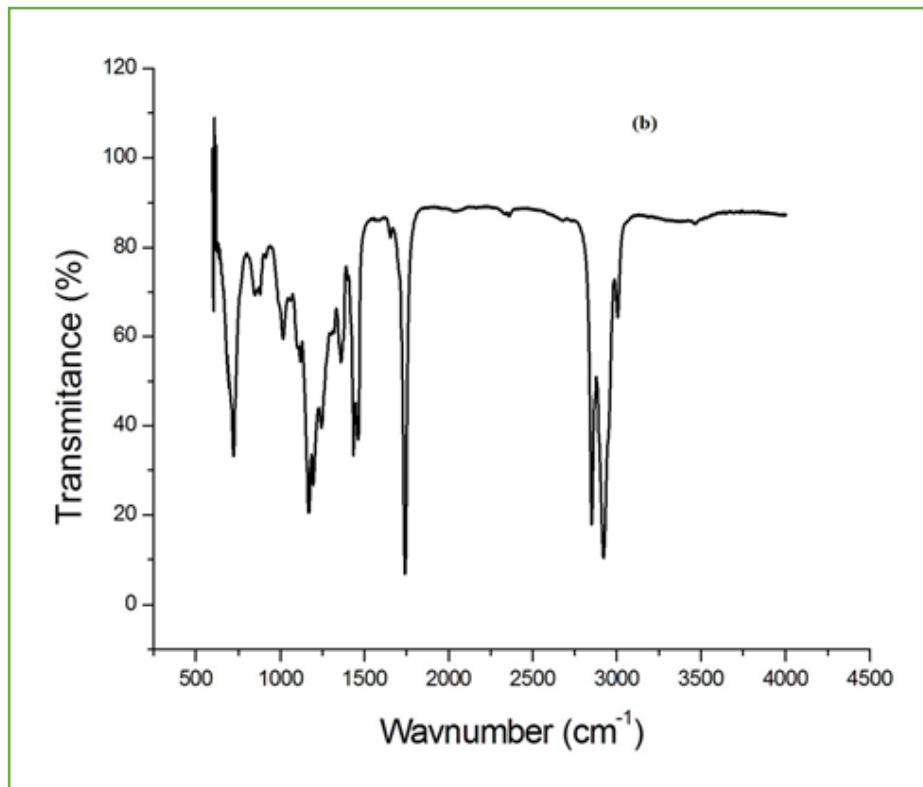
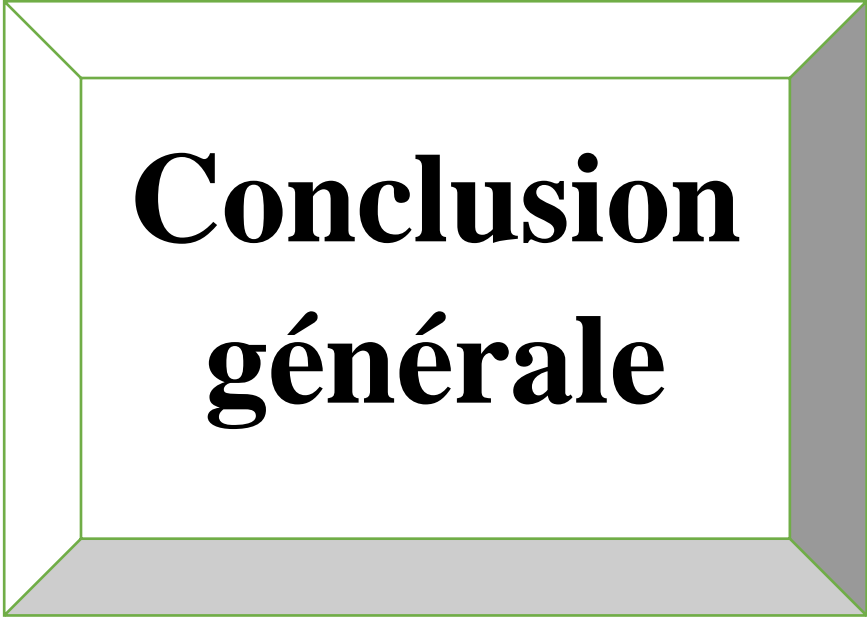


Figure IV.2 (b) : Spectre IR du biodiesel produit à partir de l'huile de colza.



**Conclusion
générale**

Dans ce travail de recherche nous avons abouti au développement d'un type de carburant connu sous le nom de biodiesel, qui est très similaire au diesel fossile actuellement utilisé, et possède également de nombreuses qualités et caractéristiques importantes et distinctives, qui ont conduit à l'adoption de sa production par de nombreux pays industrialisés.

Cependant, le biodiesel est synthétisé par transestérification, qui est la technique la plus utilisée pour la synthèse de biodiesel. Elle est une réaction chimique qui consiste à substituer l'alcool d'un ester pour le remplacer par un autre. Ce procédé est largement utilisé pour réduire la viscosité de triglycérides. La transestérification est une réaction réversible, qui consiste à mélanger les réactifs, la présence d'un catalyseur favorise largement cette réaction.

Dans cette étude on a appliqué cette technique, afin de synthétiser du biodiesel à partir d'huile de colza, qui s'appuyait sur l'extraction à chaud de l'huile par la méthode de Soxhlet à l'aide d'un solvant organique (l'hexane). Nous avons aussi utilisés d'alcool à courte chaîne (méthanol), pour la réaction et le KOH comme catalyseur. En comparaison avec des études scientifiques pertinentes, nous avons obtenu un bon rendement en huile de colza en atteignant 34.5 %.

L'huile extraite a été caractérisée par plusieurs méthodes physiques et chimiques, les paramètres de saponification, d'acidité et d'estérification ont été déterminés, ainsi que l'indice d'iode, qui était proche de la littérature.

Le rendement en biodiesel, obtenu à partir de l'huile de colza, a atteint une valeur de 94.10 %. Les propriétés physico-chimiques de ce biocarburant sont très proche des normes internationales Américaines (ASTM) avec une réduction importante de la viscosité par rapport à l'huile utilisée.

En perspectives, on propose d'étudier l'effet de la nature du catalyseur sur le rendement en biodiesel dans le but d'améliorer ce dernier et de réduire le cout du biodiesel.

ALIOU Ousmane Haidara. 1996. Valorisation d'une huile végétale tropicale l'huile de pourghère. Mémoire de maîtrise des sciences appliquées. Université de Sherbrooke (Québec), Canada.

ANNOU Hanane et CHIBANI Amina. 2016. Synthèse de biodiesel d'une algue verte. Mémoire de Master. Université Kasdi Merbah, Ouargla.

AOUCHAR Kenza, GUERMACHE Bouchra . 2017. Valorisation des huiles de friture usagées en biodiesel par la réaction de transestérification. Mémoire de Master. Université Akli Mohand Oulhadj, Bouira.

BERNA Hamad. 2009. Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique. Thèse Doctorat. Université Claude Bernard - Lyon 1, France.

BENDIAF HADJER. 2018. Développement d'un système de production du biodiesel à partir d'huile utilisée. Mémoire Master physique énergétique et énergies renouvelables. Université Abou Bekr Belkaïd, Tlemcen.

Bendana Hadjer. 2008. Contribution à l'étude des paramètres physiologiques, morpho-agronomiques et biochimiques de la culture du colza (*brassica napus* L. var. *fantasio*). Mémoire de Magister en Biologie. Université Mentouri, Constantine.

BOULGHITI Oumar, HACHEMI Abdelmalek. 2020. Production du biodiesel à partir de l'huile de coton. Mémoire de Master en chimie de l'environnement. Université d'Adrar.

Bouziyani Safia. 2013. Extraction des huiles végétales des baies du lentisque «*Pistacia lentiscus* L» Caractérisation physico-chimiques et biologiques. Mémoire de Master. Université Saad Dahlab, Blida.

BOUDEI Amir et BOURACHOUHE Karim. 2017. Caractérisation Physico- chimique des huiles végétales alimentaires. Mémoire de Master. Université A.MIRA, Bejaia.

CHAIB Faiza, KHENFER Afaf. 2013. Synthèse de biodiesel par la transestérification des huiles commercialisées. Mémoire Master académique. Université Kasdi Marbah Ouargla.

Chekroun Nabila. 2013. Détermination de la capacité antioxydante des huiles végétales : Huile Afia. Mémoire de Master en chimie. Université Abou Bekar Belkaid, Tlemcen.

ETIM Anietie, BETIKU Eriola, AJALA Sheriff, OLANIYI Peter J and OJUMU Tunde V. 2018. Potential of ripe plantain fruit peels as an ecofriendly catalyst for biodiesel synthesis: optimization by Artificial Neural Network Integrated with Genetic Algorithm, *J. Sustainability*, 2018, 10, 707.

GOSSA Fatma, MEKCHICHE Karima. 2014. Extraction et caractérisation physico-chimique des huiles des graines de conifères. Mémoire Master. Université Kasdi Merbah, Ouargla.

Henache Zahir. 2011. Reformage sec du méthane sur des catalyseurs à base de nickel supportés par TiO₂, CeO₂ et par l'oxyde mixte CeO₂-TiO₂. Mémoire de magister. Tizi-Ouzou, Tizi-Ouzou.

JOHN Adekunle Oyedele Oyekunle, SAHEED Eluwale Elugoke, ABOLANLE Saheed Adekunle, OLUWASEYI Samson Ojo, ADENIYI Jide Oyinloye, OMOWUMI Temitope Fakoya, OLAOLUWA Ruth Obisesan, SOLOMON Sunday Durodola. 2019. Biodiesel potentials and lubricating properties of citrus sinensis seed oil. International journal of bioorganic chemistry .4(2): 84-92.

María del Pilar Rodríguez. 2014. Production de biodiesel à partir d'une huile modèle de microalgues par voie de catalyzymatique hétérogène. Mémoire de Maîtrise. Université Sherbrooke (Québec), Canada

MORIN Odile et PAGES-XATART-PARES Xavier. 2012. Huiles et corps gras végétaux : ressources fonctionnelles et intérêt nutritionnel. OCL.19(2) : 63-75. doi : 10.1684/ocl.2012.0446.

NGUYEN VAN Cuong. 2010. Maîtrise de l'aptitude technologique des oléagineux par modification structurale : applications aux opérations d'extraction et de transestérification in-situ. Thèse de Docteur. Université de la Rochelle, Français.

OLIVER Falk, ROLAND Meyer-Pittroff, 2004. The effect of fatty acid composition on biodiesel oxidative stability, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 106 (2004) 837–843.

KHIARI Karim. 2016. Contribution à l'étude des propriétés thermo-physiques de biocarburants de deuxième génération et leur influence sur le comportement des moteurs. Mémoire de Docteur de l'École des Mines de Nantes sous le sceau. Université Bretagne Loire.

Site Internet.1

<http://cerig.pagora.grenoble-inp.fr/memoire/2013/biocarburant-microalgue.htm>.

consulté le 04/05/2022.

Site internet.2. http://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9thode_de_Wijs.

consulte 30/03/2022.