

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

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

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département Génie Chimique
Projet de Fin d'Etudes

En vue de l'obtention du diplôme
d'Ingénieur d'Etat en Génie Chimique

Thème

**Caractérisation physico-chimique d'une huile
alimentaire usagée**

Proposé et dirigé par :

Dr. F. MOHELLEBI
Pr. T. AHMED ZAID

Etudié par :

Tarek DADOUCHE
Yassine MANA

Soutenu le 26 Juin 2013, devant le jury composé de :

Dr A. MEFTI
Pr A.SELATNIA
Dr F. KIES
Dr F. MOHELLEBI
Pr T.AHMED ZAID

Maître de conférences A à l'ENP
Professeur à l'ENP
Maître de conférences B à l'ENP
Maître de conférences A à l'ENP
Professeur à l'ENP

Présidente
Examinateur
Examinatrice
Rapporteuse
Rapporteur

Promotion 2012 - 2013

ملخص:

في الوقت الذي قلت فيه الطاقات الأحفورية وأصبح موضوع الاحتباس الحراري موضوع العصر، ظهر الوقود الحيوي كحل بديل بين الطاقات المتجددة. مع ذلك إن استعمال هذا الوقود لا يجب في أي حال أن يصبح منافسا للمنتجات لاستهلاكية سمحت لنا هذه الدراسة بتقييم الخصائص الكيميائية و الفيزيائية لبعض أنواع الزيوت: الزيت المكرر و الزيت المستعملة و هذا بهدف الحصول على معلومات حول تركيبهم و حدود استعمالهم كوقود حيوي .

تطرقنا بعد ذلك إلى إعادة تدوير الزيت المستعملة و ذلك بواسطة البنتونيت و ذلك بهدف دراسة خواصها و مقارنتها بخواص الوقود الحيوي

الكلمات المفتاحية : الزيوت النباتية، الزيوت المستعملة، الوقود الحيوي، إعادة التجديد، البنتونيت

Caractérisation physicochimique d'une huile alimentaire usage.

Résumé :

À l'heure où les réserves en énergies fossiles s'amenuisent et le réchauffement de la planète devient un sujet d'actualité, les biocarburants apparaissent comme une solution alternative.

Ce travail consiste en l'étude des caractéristiques physico-chimiques de différents échantillons d'huiles: raffinée et usagée et ceci dans le but d'en évaluer leurs limites d'utilisation en tant que charge pour la synthèse de biocarburants.

Des essais de régénération de l'huile usagée par traitement à la bentonite ont également été effectués pour évaluer les performances de l'argile à débarrasser ces huiles des composés d'oxydation et des particules solides en suspensions

Mots clés : Huiles végétales, huiles de fritures, biocarburants, régénération, bentonite.

Physicochemical Characterization of a Waste cooking oil

Abstract:

Due to the environmental issues and global warming concerns, biofuels are gaining interest and are considered as potential substitutes for declining fossil fuels.

This study aims at characterizing various vegetable oil samples in order to consider the substitution of conventional fossil fuels.

Regeneration of waste cooking oil using clay adsorbent was also investigated with the objective of elimination of oxygenated products and solid particles in suspension.

Keywords: vegetable oil, waste cooking oil, biofuels, bentonite.

Sommaire

Introduction générale1

Partie théorique

Chapitre I : Généralités sur les huiles et les corps gras

I.1 Définitions des corps gras3

I.2 Origine des corps gras3

I.3 Classification des huiles végétales4

 I.3.1 Huiles végétales concrètes4

 I.3.2 Huiles végétales fluides4

I.4 Différentes familles d'huiles.....4

 I.4.1 Famille oléique.....4

 I.4.2 Famille linoléique 5

 I.4.3 Famille alpha-linoléique5

I.5 Composition des huiles végétales.....5

 I.5.1 Les lipides5

 a) Les lipides simples.....6

 b) Les lipides complexes.....6

I.5.2 Les acides gras.....	7
a) Les acides gras saturés.....	7
b) Les acides gras insaturés.....	8
c) Notion d'acide gras oméga (w).....	10
d) Acides gras essentiels et acides gras indispensables.....	10
I.5.3 Les insaponifiables.....	11
I.6 Raffinage des huiles.....	11
I.6.1 Définition.....	11
I.6.2 Les objectifs du raffinage.....	11
I.6.3 Les opérations essentielles du raffinage.....	12
I.7 L'huile alimentaire.....	12
I.7.1 Définition.....	12
I.7.2 Composition.....	12
I.7.3 Utilisation.....	12
I.8 Caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales pures.....	15
I.8.1 Propriétés physiques.....	15
a) Viscosité.....	15
b) Densité.....	15
c) Point d'éclair.....	16
d) Pouvoir calorifique inférieur.....	16
e) Indice de cétane.....	16
f) Contamination.....	17
I.8.2 Caractéristiques chimiques.....	18

a) Teneur en huile et profil en acides gras.....	18
b) Teneur en phosphore.....	18
c) Teneur en soufre.....	18
d) Teneur en cendres.....	19
e) Teneur en eau.....	19
f) Acidité.....	19
g) Oxydation.....	19

Chapitre II : Production de biodiesel à partir des huiles végétales

II.1. Définitions	21
II.1.1. Les biocarburants.....	21
II.1.2. Le bioéthanol.....	21
II.1.3. Le Biodiesel.....	22
II.2. Production mondiale de biocarburants	23
II.3. Les huiles usagées	24
II.3.1. Sources.....	24
II.3.2. Propriétés chimiques et physiques.....	24
II.4. La réaction de trans-estérification	25
II.4.1. Historique sur la réaction de transestérification relative aux huiles végétales.....	25
II.4.2. But de la réaction de trans-estérification.....	26
II.4.3. La réaction proprement dite.....	26
II.5. Caractéristiques des biocarburants	27
II.6. L'utilisation du biodiesel	28
II.7 Avantages et inconvénients du Biodiesel	29

II.8 Les perspectives de développement..... 29

Chapitre III : La bentonite

III.1. Définition et origine..... 31

III.2. Différentes variétés de bentonite.....31

III.3. Propriétés de la bentonite.....31

III.4. Utilisations de la bentonite.....32

III.5. But du traitement des huiles à la terre.....32

III.6. Méthodes d'activation de la bentonite.....33

 III.6.1. Activation thermique.....33

 III.6.2. Activation chimique à chaud.....33

III.7. Influence des facteurs physiques et chimiques.....33

 III.7.1. Facteurs physiques33

 a) La température.....33

 b) Le temps de contact.....33

 c) Les dimensions de l'adsorbant.....34

 d) L'agitation.....34

 III.7.2 Facteurs chimiques.....34

 a) L'oxygène34

 b) L'humidité de la terre.....34

Partie pratique

Chapitre IV : Techniques de mesure	35
IV.1. Mesure de la densité	35
a) Méthodes de mesure de la densité.....	35
IV.2. Mesure du point d'éclair	36
a) Définition.....	36
b) Les différents processus de détermination du point d'éclair.....	37
b.1.Mode opératoire.....	37
IV.3. Tenue au froid	38
a) Le point trouble.....	38
a.1) Définition.....	38
a.2) Mode opératoire.....	38
b) Le point d'écoulement.....	39
b.1) Définition.....	39
b.2) Mode opératoire.....	39
IV.4. Mesure de l'indice de réfraction	40
a) Définition.....	40
b) Matériel utilisé.....	40
c) Mode opératoire.....	41

IV.5. Mesure de la viscosité	41
a) Définition de la viscosité cinématique.....	41
b) Les viscosimètres capillaires.....	42
c) Mesure par le viscosimètre Engler.....	43
d) Indice de viscosité.....	44
e) Températures repères.....	44
IV.6. La couleur	44
a) Définition du colorimètre.....	44
b) Principe.....	45
IV.7 Indice d'acide	45
IV.8. Indice de saponification	46
IV.9. Indice d'iode	47
IV.10. Indice de peroxyde	49
IV.11. Indice de cétane	49
 Chapitre V : Résultats expérimentaux	
V.1. Introduction	51
V.2. Analyses physico-chimiques	52
V.2. 1 Analyse physique.....	52
a) Densité.....	52
b) Tenue à froid	52
c) Point d'éclair	53

d) Viscosité	54
e) Couleur	54
V.2. 2 Analyse chimique.....	55
a) Acidité.....	55
b) Indice de saponification	56
c) Indice d'iode	57
d) Indice de peroxyde	58
e) Indice de cétane	59
V.3. Régénération de l'huile usagée par la bentonite.....	60
V.3.1. Préparation des échantillons de bentonite.....	60
V.3.2 Traitement des huiles de friture à la bentonite.....	61
V.3.3 Analyses physico-chimiques.....	62
a) Analyse physique.....	62
b. Analyse chimique.....	65
V.4. Conclusion.....	68
Conclusion générale	68

Remerciements

Louange à Dieu le tout puissant, le créateur des cieux et de la terre et que Dieu accorde à notre prophète Mohammed sa grâce et sa paix, ainsi qu'à sa famille et ses compagnons.

Ce projet ne saurait être mené sans le soutien de M^r T. AHMED ZAID et M^{me} F. MOHELLEBI, qui ont accepté de nous accorder un temps précieux pour notre encadrement. Nous leurs adressons nos sincères remerciements pour leur disponibilité et leurs conseils.

Nous remercions vivement les membres de jury qui ont accepté de juger ce travail.

M^{me} A.MEFTI, qui nous a fait l'honneur de présider le jury.

M^r T. SELATNIA et M^{lle} F .KIES qui nous font l'honneur de nous accorder de leur précieux temps pour examiner ce travail et juger les résultats.

Nous remercions tous les membres de l'Ecole Nationale Polytechnique ainsi tous ceux qui ont contribué de près ou de loin, à l'élaboration de ce document.

Dédicaces

« Ce modeste travail est dédié, tout d'abord, à mes parents, sans lesquels je n'y serai jamais arrivé, pour leurs encouragements et leurs sacrifices. Ils m'ont été d'un grand soutien et m'ont aidé à tenir le coup.

A mes deux magnifiques sœurs Saida et Lynda, et à mon frère Sofiane.

Je dédie également ce travail à Rania que j'adore et qui a toujours été là pour moi, et qui a toujours été présente dans les moments critiques.

Je n'oublierai pas mon binôme Yassine avec qui j'ai eu l'immense honneur de travailler et de partager ses 4 inoubliables mois d'expériences. A toutes les personnes que j'apprécie et qui m'ont aidé de près ou de loin »

Tarek

« Je dédie ce travail à ma très chère mère et à mon adorable père

A mes sœurs Chaima Farah et Amel

A mes frères khalil et abd errahmen

A toute ma famille

A mon oncle Merouane et sa famille

A mon binome Tarek

A tous mes amis

Et à tous ceux qui font partie de ma vie »

Yassine

Liste des symboles et abréviations

A: Absorbance

AFNOR: Association Française de Normalisation

AG: Acylglycérol

AGL: Acide gras libre

ANSI: American National Standards Institute

ASTM: American National Standards Institute

A.P.I.: American Petroleum Institute

BD: Biodiesel

BSI: British standards institute

CAS : Chemical abstract number

CCPCS : Commission consultative pour les carburants de substitution

d: densité

DIN: Deutsches Institut für Normung

EMHV : Ester méthylique d'huile végétale

ETBE: éthyl-tertiobutyl-éther

FT: Fischer-Tropsch

GES: Gaz à effet de serre

GFC: Groupement français de combustion

HAP: Hydrocarbures aromatiques polycycliques

HC : Hydrocarbures

HPLC : Chromatographie liquide haute pression

HVP : Huile végétale pure

Ic : Indice de cétane

IFP : Institut français du pétrole

Ii : Indice d'iode

IOR : Indice d'octane recherche.

Ip : Indice de peroxyde

Is : Indice de saponification

ISO : International Organization for Standardization

n : Indice de réfraction

PCI : Pouvoir calorifique inférieur

PPM : Partie par million

UE : Union européenne

UTAC : Union Technique de l'Automobile et du Cycle

v: Viscosité cinématique

WCO : waste coking oil

Tableau I.1 : Acides gras saturés	8
Tableau I.2 : Acides gras insaturés	9
Tableau I.3 : Acides gras majoritaires dans la composition des huiles	13
Tableau I.4 : Températures critiques de quelques huiles	14
Tableau II.1 : Principales caractéristiques des biocarburants et comparaison avec celles de l'essence et du gazole	27
Tableau III.1 : Identification des minéraux	32
Tableau IV.1 : Quelques indices de saponification de quelques huiles	47
Tableau IV.2 : Indice d'iode de quelques huiles	48
Tableau V.1: Liste des échantillons	51
Tableau V.2: Liste des essais normalisés	51
Tableau V.3: Mesure de la densité	52
Tableau V.4: Mesure du point de trouble et du point d'écoulement	53
Tableau V.5: Mesure du point d'éclair	53
Tableau V.6: Mesure de la viscosité	54
Tableau V.7: Mesure de l'absorbance	54
Tableau V.8: Mesure de l'acidité	55
Tableau V.9: Mesure de l'indice de saponification	57
Tableau V.10: Mesure de l'indice d'iode	58
Tableau V.11: Mesure de l'indice de peroxyde	59
Tableau V.12: Calcul de l'indice de cétane	60

Tableau V.13 : Echantillons des huiles régénérées	62
Tableau V.14 : Mesure de la densité	63
Tableau V.15 : Mesure du point d'éclair	63
Tableau V.16 : Mesure de la viscosité	64
Tableau V.17 : Mesure de l'absorbance	64
Tableau V.18 : Mesure de l'indice d'acidité	65
Tableau V.19 : Mesure de l'indice de saponification	66
Tableau V.20 : Mesure de l'indice d'iode	66
Tableau V.21 : Mesure de l'indice de peroxyde	67
Tableau V.22 : Mesure de l'indice de cétane	67

Figure I.1 : Acide gras	7
Figure II.1 : Production de bioéthanol à travers le monde entre 1980 et 2008	22
Figure II.2 : Production mondiale de biocarburants pour l'année 2010 en ktep	23
Figure II.3 : Transesterification des triglycérides en utilisant un méthanol et un catalyseur	27
Figure IV.1 : Mesure directe à l'aéromètre	35
Figure IV.2 : Méthode de détermination du point de trouble et du point d'écoulement	40
Figure IV.3 : Les différents modèles de tubes viscosimétriques	42
Figure IV.4 : Schéma normalisé du viscosimètre Engler	43
Figure V.1 : Structure cristallographique de la montmorillonite	61

Liste des annexes

Annexe 01 : Procédé de raffinage des huiles végétales brutes

Annexe 02 : Equations dimensionnelles des viscosités dynamiques et cinématiques

Annexe 03 : Bulletin d'analyse de l'huile brute donné par le directeur du laboratoire de Cevital de Bejaia le 14/09/10

Annexe 04 : Préparation des solutions

Introduction générale

Le coût de plus en plus élevé des hydrocarbures d'origine fossile et la perspective d'un épuisement programmé de cette source énergétique naturelle non renouvelable, couplé au phénomène des changements climatiques imputables aux émissions de gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère, ont amené les états à réfléchir au développement de nouvelles sources d'énergie écologiquement propres et économiquement rentables.

Parmi ces sources d'énergie renouvelables, les bioénergies en général et les biocarburants en particulier, qui sont celles qui attirent l'attention des pouvoirs publics et des scientifiques en raison du niveau de consommation particulièrement élevé des produits pétroliers. De ce fait, la maîtrise de l'énergie, le développement des énergies renouvelables et plus particulièrement les bioénergies et, enfin, le renforcement de la recherche dans le domaine des nouvelles technologies énergétiques sont devenus des sujets centraux dans les stratégies de développement des nations et de la communauté internationale.

Notre pays, caractérisé par une situation énergétique dépendante des carburants fossiles, n'est pas resté en dehors de cette prise de conscience. Une partie de sa consommation pétrolière est de plus en plus importée, en particulier le Gasoil(ou le pétrodiesel), de sorte que sa facture énergétique pèse lourdement sur ses équilibres économiques et financiers et qu'il devient urgent de trouver des substituts à ce produit, comme recommandé dans le plan national de développement des énergies renouvelables.

L'objet du présent travail est l'étude des caractéristiques physicochimiques (densité, viscosité, indice d'acide, point d'écoulement, point de trouble...) de différents échantillons d'huiles (huile raffinée, huile usagée), et leur comparaison avec les normes puis avec un biodiesel.

Nous procéderons ensuite à des essais de régénération d'huile usagée en utilisant, la bentonite comme adsorbant sous plusieurs formes : brute, séchée et activée thermiquement.

Une fois l'huile traitée, nous examinerons l'évolution des caractéristiques de cette dernière pour apprécier la performance du traitement.

Faisant suite aux travaux de Kalfaoui et Mouada, il nous a été demandé de mettre en place des dispositifs pour la détermination des différents indices chimiques des huiles selon les normes en vigueur.

Partie

Théorique

Chapitre I

*Généralités sur les huiles et les
corps gras*

I.1 Définition des corps gras [1]

Les huiles végétales ou les corps gras sont des composés organiques insolubles dans l'eau mais solubles dans les solvants organiques tels que l'Hexane et le Chloroforme. Ce sont des sources des lipides essentiels et sont considérées comme produits de haute importance en raison qu'ils jouent de façon directe ou indirecte, immédiatement ou retardée, un rôle énergétique, structural et fonctionnel. Les corps gras sont des aliments dont le pourcentage en lipides est très élevé.

I.2 Origine des corps gras : [2]

Les huiles et les corps gras peuvent être obtenus à partir de :

➤ Fruits :

Huile d'olive

Huile de palme

Huile de noix

Huile de noisette

Huile de pépins de raisin

Huile d'amandes douces

➤ Céréales :

Huile de maïs

➤ Légumineuses :

Huile de soja

Huile d'arachide

➤ Graine :

Huile de tournesol

Huile de colza

Huile de citrouille

Mais aussi à partir du coton : huile de coton.

Il existe aussi des huiles d'origine animale tel que : l'huile de baleine, huile de morue, huile de poisson...

Les huiles les plus importantes de nos jours sont les huiles de soja, les huiles de palme et les huiles de colza (commerciallement nommés les huiles de canola).

I.3 Classification des huiles végétales

Selon le mode de trituration, on distingue deux grands types des huiles. [1]

I.3.1 Huiles végétales concrètes

Les huiles végétales concrètes sont issues de la trituration des fruits : le coprah issu de la noix de coco, le palme issu du palmier à l'huile et le palmiste issu de son amande. Ces produits se trouvent dans les trois types d'utilisation :

- Alimentation humaine: biscuit, margarinerie...etc.
- Alimentation animale: les poudres de lait pour les jeunes animaux.
- Usages industriels: cosmétiques, savonnerie,...etc.

I.3.2 Huiles végétales fluides

Les huiles végétales fluides sont issues de la trituration des graines issues des plantes saisonnières. On trouve principalement les huiles de soja, colza, tournesol, et elles sont très utilisées dans :

- le secteur alimentaire : mayonnaise, et assaisonnement, ou alimentation animale
- l'usages industriels, notamment pour la fabrication des peintures et vernis...etc.

I.4 Différentes familles d'huiles [2]

Les huiles se répartissent en trois familles, selon l'acide gras majoritaire.

I.4.1 Famille oléique

Ce sont les acides gras monoinsaturés, ils interviennent dans le métabolisme du cholestérol et protègent contre les maladies cardiovasculaires. L'huile d'olive reste la meilleure source d'acide oléique, mais contient peu d'acides gras polyinsaturés dont certains sont nécessaires à l'organisme.

Les huiles oléiques sont donc les huiles dont la teneur en acide oléique (C18 :1) est supérieure à 50%.

I.4.2 Famille linoléique

Parmi les acides gras polyinsaturés, certains sont essentiels à notre organisme mais que ce dernier ne produit pas. C'est le cas de l'acide linoléique qui fait partie des omégas 6. L'huile de tournesol est la plus riche en vitamine E, antioxydant des vaisseaux et du cœur. L'huile de maïs est riche en acide oléique et linoléique, les huiles de pépins de raisin et de maïs sont pourvues en omégas 3.

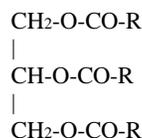
Les huiles linoléiques sont donc les huiles dont la teneur en acide linoléique (C18 :2) est supérieure à 50%.

I.4.3 Famille alpha-linoléique

C'est un acide gras essentiel qui fait partie des omégas 3. Il joue un rôle dans la protection contre les maladies cardiovasculaires. L'huile de colza et l'huile de soja sont riches en oméga 3. L'huile de germe de blé est riche en vitamine E. L'huile de noix est la plus riche en omégas 3.

I.5 Composition des huiles végétales [3]

Les corps gras sont majoritairement composés de triesters de glycérols appelé triglycérides, ces triglycérides peuvent être simples ou mixtes; leur structure chimique est la suivante :



Les autres composants forment ce qu'on appelle les insaponifiables.

I.5.1 Les lipides

Ce sont des dérivés d'acides gras et la plupart sont des esters. Un lipide est une molécule:

- Soit complètement apolaire (lipide neutre)
- Soit bipolaire, molécule amphiphile (ou amphipathique), avec une tête polaire liée à une chaîne fortement apolaire (queue)

a. Les lipides simples

Les lipides simples ou homolipides sont les lipides qui ne contiennent que du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Ce sont souvent des esters d'un alcool et d'acides gras. Les lipides simples sont classés en trois groupes : les glycérides, les cérides et les stérides.

- **Les glycérides**

Les glycérides sont des lipides simples aussi appelés graisses. Ils sont constitués d'esters de glycérol et d'acides gras. Selon le nombre d'acides gras combiné au glycérol, on distingue les monoglycérides, les diglycérides et les triglycérides.

Les triglycérides sont les constituants les plus abondants (plus de 95%) dans les graisses animales et les huiles végétales contrairement aux monoglycérides et aux diglycérides qui sont beaucoup moins abondants.

- **Les cérides**

Les cérides sont aussi appelés cires. Ce sont des esters d'un alcool aliphatique primaire de longue chaîne, appelé alcool gras, et d'acides gras supérieurs à l'acide palmitique (16 atomes de carbones). Ils se trouvent dans les graisses animales et végétales.

- **Les stérides**

Les stérides sont des esters d'acides gras et de stérols. Les stérols sont des alcools tetracycliques rattachés au groupe des stéroïdes.

b. Les lipides complexes

Les lipides complexes sont des lipides qui contiennent en plus du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène un ou plusieurs hétéroatomes (azote, phosphore, soufre). Suivant la nature de l'hétéroatome, on distingue : les lipides phosphorés, les lipides azotés et les lipides soufrés.

- **Lipides phosphorés**

On appelle phospholipides les composés lipidiques contenant du phosphore. Ce sont les constituants principaux des membranes biologiques. On désigne sous le terme «phospholipides» l'ensemble des glycérophospholipides et des sphingosine.

La sphingosine est un composé de 18 atomes de carbone, une double liaison trans, un groupement aminé et deux hydroxydes.

I.5.2 Les acides gras

Les acides gras sont des acides carboxyliques aliphatiques à chaîne carbonée plus ou moins longue dérivant ou contenu dans les graisses animales et végétales.



Figure I.1 : Acide gras

Les acides gras ont généralement un goût aigre et une odeur prononcée. Ils sont insolubles dans l'eau, mais solubles entre eux et dans les solvants organiques comme l'éther.

Les acides gras diffèrent entre eux par la longueur de la chaîne carbonée (de 4 à 18 atomes de carbone pour les acides gras les plus connus, généralement un nombre paire) et par le type de liaisons qui réunissent leurs atomes de carbone : on dit qu'ils sont saturés lorsqu'ils ne contiennent que de simples liaisons carbone-carbone, et insaturés lorsqu'ils comptent au moins une double liaison carbone=carbone.

a. Les acides gras saturés

Un acide gras saturé est un acide gras totalement saturé en hydrogène : toutes les liaisons entre les carbones sont simples (pas de liaisons doubles). Les acides gras saturés sont généralement solides à température ambiante (sous forme de graisse) à l'exception des acides butyrique ($C_4H_8O_2$) et caproïque ($C_6H_{12}O$). On les trouve dans les aliments d'origine animale comme le beurre, le lait et le fromage.

Les acides gras saturés ont pour formule chimique générale : $H_3C - [CH_2]_n - COOH$ où n est un nombre entier égal ou supérieur à 2.

Tableau I.1 : Acides gras saturés [4]

Nom usuel	Nomenclature chimique (IUPAC)	Nomenclature physiologiques	Formule chimique semi- développée
Acide butyrique	Acide butanoïque	C4 : 0	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_2\text{---CO}_2\text{H}$
Acide valérique	Acide pentanoïque	C5 : 0	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_3\text{---CO}_2\text{H}$
Acide caproïque	Acide hexanoïque	C6 : 0	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_4\text{---CO}_2\text{H}$
Acide heptylique	Acide heptanoïque	C7 : 0	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_5\text{---CO}_2\text{H}$
Acide caprylique	Acide octanoïque	C8 : 0	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_6\text{---CO}_2\text{H}$
Acide pélargonique	Acide nonoïque	C9 : 0	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_7\text{---CO}_2\text{H}$
Acide caprique	Acide décanoïque	C10 : 0	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_8\text{---CO}_2\text{H}$
Acide undécylique	Acide undécanoïque	C11 : 0	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_9\text{---CO}_2\text{H}$
Acide laurique	Acide dodécanoïque	C12 : 0	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{10}\text{---CO}_2\text{H}$
Acide myristique	Acide tétradécanoïque	C14 : 0	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{12}\text{---CO}_2\text{H}$
Acide Pentadécylique	Acide Pentadécanoïque	C15 : 0	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{13}\text{---CO}_2\text{H}$
Acide palmitique	Acide hexadécanoïque	C16 : 0	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{14}\text{---CO}_2\text{H}$
Acide margarique	Acide heptadécanoïque	C17 : 0	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{15}\text{---CO}_2\text{H}$
Acide stéarique	Acide octadécanoïque	C18 : 0	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{16}\text{---CO}_2\text{H}$
Acide arachidique	Acide eicosanoïque	C20 : 0	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{18}\text{---CO}_2\text{H}$
Acide béhénique	Acide docosanoïque	C22 : 0	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{20}\text{---CO}_2\text{H}$
Acide lignocérique	Acide tétracosanoïque	C24 : 0	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{22}\text{---CO}_2\text{H}$
Acide cérotique	Acide hexacosanoïque	C26 : 0	$\text{CH}_3\text{---}(\text{CH}_2)_{24}\text{---CO}_2\text{H}$

b. Les acides gras insaturés

Un acide gras insaturé est un acide gras contenant une ou plusieurs insaturations (présence de doubles liaisons). Il est monosaturé s'il contient une seule double liaison carbone=carbone

et polyinsaturé s'il contient deux ou plusieurs doubles liaisons carbone=carbone. La présence d'une double liaison dans un acide gras entraîne une isomérisation cis-trans.

Les acides gras naturels sont généralement de configuration cis. Cependant, on peut trouver des acides gras trans naturels dans certains aliments comme les produits laitiers, les graisses et la viande des ruminants. Ces acides gras trans proviennent de la transformation bactérienne des acides gras insaturés dans le rumen, l'autre source étant l'hydrogénation catalytique partielle d'acides gras polyinsaturés.

A température ordinaire, les acides gras insaturés sont liquides (huiles) ; on les trouve généralement dans les aliments d'origine végétale. Il est possible de transformer des huiles en graisses par hydrogénation de leurs doubles liaisons (en ajoutant des atomes d'hydrogènes), ce qui correspond à une saturation des doubles liaisons. Cette opération est utilisée par exemple pour obtenir les margarines à partir des huiles végétales.

Tableau I.2 : Acides gras insaturés

nC	Nom systématique	Nom courant	Symbole	Série	
16	Cis-9-héxadécénoïque	Palmitoléique	C16 :1(9)	ω 7	Très répandu
18	Cis-9-octadécénoïque	Oléique	C18 :1(9)	ω 9	Très répandu
	Cis-11-octadécénoïque	Vaccénique	C18 :1(11)	ω 7	Bactéries
	Cis, Cis-9-12octadécadiénoïque	Linoléique	C18 :2(9,12)	ω 6	Graines
	Tout Cis-9-12-15 octadécatriénoïque	linoléinique	C18 :3(9, 12,15)	ω 3	Graines
20	Tout Cis-5-8-11-14 icosatétraénoïque	Arachidonique	C20 :4(5, 8, 11,14)	ω 6	Animaux
	Tout Cis-5-8-11-14-17 icosapentaénoïque	EPA	C20 :5(5, 8, 11, 14,17)	ω 3	Huiles de poisson
24	Cis-15-tétracosénoïque	Nervonique	C24 :1(15)	ω 9	Cerveau

c. Notion d'acide gras oméga (w)

La signification de la lettre oméga (w) provient de la nomenclature physiologique et biochimique des acides gras insaturés. Cette nomenclature, indique juste le nombre de carbones, le nombre d'insaturations et la position de la première double liaison (en partant du côté opposé du groupe acide). Cette dernière est exprimée par la lettre oméga (w). Parfois, la lettre oméga est remplacée par la lettre n ou par la lettre d.

d. Acides gras essentiels et acides gras indispensables

Les nutritionnistes appellent les acides gras indispensables, les acides gras que le corps est incapable de les synthétiser lui-même. Ces acides gras doivent donc être apportés obligatoirement par l'alimentation. A partir d'eux l'organisme est ensuite capable de synthétiser les autres acides gras, dont le corps en a besoin pour fonctionner. Ces derniers acides gras pouvant être synthétisés prennent le nom d'acides gras essentiels. [4]

Pour les chimistes, en revanche, les acides gras sont dits essentiels si l'organisme en a besoin pour vivre et s'il n'est pas capable de les synthétiser lui-même. C'est en fait ceux que les nutritionnistes appellent acides gras indispensables. Les autres acides sont tout simplement appelés acides gras par les chimistes alors que les nutritionnistes les appellent acides gras essentiels. Ainsi, il faudra toujours faire attention dans l'appellation des acides gras c'est à dire si l'on se place d'un point de vue chimiste ou nutritionniste.

La définition la plus courante et la plus utilisée est celle des chimistes et c'est cette définition que nous allons prendre en compte dans notre cas : Un acide gras est qualifié d' "essentiel" lorsque l'organisme ne peut les fabriquer qu'en petite quantité voire pas du tout; ils doivent, par conséquent, être apportés par la nourriture quotidienne ou par une supplémentation appropriée.

Les acides gras essentiels sont au nombre de deux : l'acide linoléique (C18:2, $w-6$) et l'acide alpha linoléique (C18:3, $w-3$). Chacun d'eux appartient à une famille différente ; le premier est de la famille des oméga 6 et le deuxième est de la famille des oméga 3. L'acide linoléique est principalement contenu dans certaines huiles végétales dites vierges et de première pression à froid (huile d'arachide, huiles d'onagre, de tournesol, de carthame, ...), dans

les oeufs, les laitages, dans la viande de gibier sauvage (particulièrement dans le foie). L'acide alpha-linolénique provient des végétaux verts, de certains végétaux aquatiques (ex: Spiruline), des produits de la mer (ex: huiles de poissons des mers froides tels le saumon, le flétan, le maquereau, ...), de certaines huiles végétales (de bourrache, huiles de noix, de soya, de lin, ...). Les deux acides constituent ensemble ce qu'on appelait autrefois la vitamine E.

I.5.3 Les insaponifiables

Ils sont divisés en quatre catégories : les terpénoïdes, les caroténoïdes, les quinones à chaîne isoprénique et les stéroïdes. Les carotènes (pigment rouge-orangé), les xanthophylles (pigment jaune) et la vitamine A font partie des caroténoïdes. La vitamine E, la vitamine K, les ubiquinones et plastoquinones font partie des quinones à chaîne isoprénique. Les stéroïdes regroupent les stérols, les acides biliaires, les hormones stéroïdes et la vitamine D.

I.6 Raffinage des huiles [3]

Les huiles peuvent avoir une destination alimentaire ou industrielle. Dans les deux cas elles doivent être traitées tant pour leur donner la qualité correspondant au but poursuivi que pour faciliter leur conservation. Les huiles comestibles subissent un raffinage plus complet que les autres et pour cette raison nous nous bornerons à décrire celui-là.

I.6.1 Définition

Il a pour but de débarrasser l'huile de toutes les impuretés, on lui donnant un aspect limpide, un goût une odeur agréable et d'améliorer les caractères organoleptiques. Le raffinage est une garantie de pureté, de stabilité et le maintien des qualités nutritionnelles de l'huile. Le raffinage fait appel toute une série d'opérations physiques et chimiques, fort complexes ayant pour but d'éliminer les composés mineurs indésirables responsables des goûts et des odeurs spécifiques des huiles brutes et de leur mauvaise conservation.

I.6.2 Les objectifs du raffinage

- Éliminer les produits indésirables pour avoir un produit d'un bon niveau de pureté et d'habilité tels : produits d'oxydation, les phosphatides, les métaux, les pesticides et autres produits mineurs.

- Réduire le niveau de la couleur.
- Préserver le contenu en vitamines.
- Minimiser les pertes en triglycérides.
- Protéger les triglycérides des dégradations au cours du process.

I.6.3 Les opérations essentielles du raffinage (voir annexe 01)

- La démulagination,
- La neutralisation ou désacidification,
- Le blanchiment,
- Désodorisation,

I.7 L'huile alimentaire [4]

I.7.1 Définition

Une huile alimentaire est une huile végétale comestible, fluide à 15°C produite par le secteur agroalimentaire quand elle est destinée à la commercialisation.

I.7.2 Composition

Les huiles alimentaires sont constituées à 100% de lipides (environ 99% de triglycérides, le reste étant principalement constitué de lécithines –suivant l'huile– et de vitamine E), elles ne contiennent pas d'eau et sont très peu caloriques. Les huiles sont un mélange de triglycérides différents dont la composition moyenne est connue. Leur teneur élevée en acides gras monoinsaturés ou polyinsaturés est bénéfique pour la santé. Chaque huile a une composition en acide gras différente comme le montre le tableau suivant (tableau I.3) : [6]

Tableau I.3 : Acides gras majoritaires dans la composition des huiles			
saturés	Mono insaturés	Poly insaturés	
	Oméga -9	Oméga -3	Oméga -6
Coco / coprah	Amande	Cameline	Germe de blé
Palme	Arachide	Lin	Maïs
	Avocat		Pépin de raisin
	Noisette		Pois
	Olive		Soja tournesol

On peut mesurer le degré d'insaturation global d'une huile végétale en recherchant son indice d'iode. Plus celui-ci est élevé, plus l'huile contient des acides gras insaturés.

La vitamine E est liposoluble, c'est-à-dire soluble dans l'huile. Les huiles alimentaires contiennent de la vitamine E ou tocophérol. Antioxydante, la vitamine E protège le corps gras contre l'oxydation. Une partie de cette vitamine contenue dans les huiles brutes sera éliminée lors du processus de raffinage.

I.7.3 Utilisation

Les huiles végétales sont couramment utilisées en cuisine pour assaisonner les salades, comme corps gras de cuisson et friture.

Pour chaque huile, il existe une température critique (ou point de fumée) qu'il ne faut pas atteindre ou dépasser. Quand l'huile atteint sa température critique, ses composants se dégradent, forment des composés toxiques (benzopyrène, acroléine) et l'huile fume. C'est pour cela que certaines huiles comme l'huile de noix dont la température critique est basse sont déconseillées pour la cuisson. Il est préférable de jeter une huile qui a fumé ou même moussé. [6]

Le tableau suivant (tableau I.4) nous renseigne sur les températures critiques de quelques huiles.

Tableau I.4 : Températures critiques de quelques huiles

Origine	Température critique (°C)
Arachide	232 (raffinée), 160 (non-raffinée)
Avocat	271
Colza	204 (raffinée), 177 (semi raffinée), 107 (vierge)
Olive	242 (raffinée), 216 (vierge), 191 (vierge-extra)
Tournesol	232 (raffinée ou semi raffinée), 107 (non raffinée)
Soja	232 (raffinée), 177 (semi raffinée), 160 (non raffinée)
Palme	240 à 260

Les huiles doivent être protégées de l'air et de la lumière (à cause de l'oxydation), ainsi que la chaleur. La réaction d'oxydation se produit lorsque les acides gras insaturés fixent l'oxygène de l'air, les doubles liaisons sont cassées et sont remplacées par des liaisons avec des atomes d'oxygène. L'oxydation a lieu plus vite sous l'effet des rayons ultraviolets, de la chaleur ou en présence d'ions métalliques comme Fe^{2+} ou Cu^{2+} . Elle modifie le goût et des composés indésirables (acides gras libres et peroxydes) apparaissent, qui peuvent être dangereux pour la santé.

Certaines huiles ont tendance à se solidifier en formant des flacons à 4°C : ce phénomène n'a aucune incidence sur la qualité et ces amas redeviennent liquides à température ambiante. Les huiles les plus riches en acides gras monoinsaturés (tel que l'huile d'olive) se figent complètement, il est donc plus pratique de la conserver à température ambiante.

Du point de vue environnemental, il faut noter que les huiles usagées (WCO) constituent une préoccupation de premier plan. Il ne faut donc pas les jeter dans les réseaux d'évacuation des eaux usées ni dans l'environnement en général. Il ne faut pas non plus les jeter dans les ordures ménagères. Ces huiles sont très polluantes pour l'eau et les nappes phréatiques, c'est pour cela

que l'idée de régénérer ces huiles usagées commence à faire tache d'huile afin de les utiliser comme biocarburant. [6]

I.8 Caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales pures : [7]

L'huile végétale pure a des propriétés physico-chimiques différentes de celles du carburant diesel d'origine pétrolière. Il faudra alors connaître ses propriétés afin de pouvoir envisager son utilisation comme carburant dans les moteurs.

I.8.1 Propriétés physiques

a. Viscosité

La viscosité est définie comme une résistance à l'écoulement. Elle s'exprime en centistokes. La viscosité des acides gras et des triglycérides est liée à leur structure, et en particulier à la longueur des chaînes et à leur insaturation :

- L'augmentation du poids moléculaire et de l'oxydation entraîne une augmentation de la viscosité ;
- La viscosité diminue en fonction de l'insaturation à longueur de chaîne constante ainsi qu'avec le chauffage.

La viscosité des huiles végétales est fonction de la nature des graines et est en général nettement plus élevée que la viscosité du diesel. Cette viscosité élevée peut poser problème pour l'alimentation des moteurs en carburant (pression à la pompe à injection, diamètre des durites trop petit) et à l'injection (taille des gouttelettes trop grosse, à l'origine d'une mauvaise combustion et donc d'imbrûlés à l'échappement). Cependant, la viscosité de l'HVP est fortement dépendante de la température. Pour pallier ce problème, une des solutions est donc de la chauffer à environ 70 à 80°C afin d'obtenir une viscosité similaire à celle du gazole.

b. Densité

La densité peut être définie comme étant le poids du produit contenu dans un volume déterminé (un litre) dans des conditions déterminées. La densité varie peu entre les différentes huiles végétales mais, elle est supérieure à la densité du diesel. La densité de l'HVP trouve son

intérêt pour l'utilisation de l'huile en mélange ; cette dernière est voisine de celle du gazole, ce qui signifie que le mélange HVP/gazole est homogène et que les deux carburants ne se séparent pas.

c. Point d'éclair

Le point d'éclair est la température à laquelle se produit, en présence d'une flamme, l'inflammation nette des vapeurs de l'échantillon. Les produits peuvent être classés en fonction de leur point éclair :

- < 0°C : extrêmement inflammables
- De 0°C à 21°C : facilement inflammables
- De 21°C à 55 °C : inflammables

Dans le cas de l'huile, le point d'éclair est beaucoup plus élevé que le gazole. Ceci présente à la fois un avantage et un inconvénient majeurs. La combustion de l'HVP est rendue plus difficile, notamment au démarrage, puisque la température nécessaire à la combustion est d'environ 275°C (et environ 75°C pour le fioul). Cependant, une valeur élevée de ce point est synonyme de sécurité pour le stockage et la manutention du produit.

d. Pouvoir calorifique inférieur

Le pouvoir calorifique inférieur (PCI) se définit comme étant la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète d'une unité de combustible. Elle s'exprime en kJ.kg. Cette valeur permet de comparer différents produits de nature différente. Le pouvoir calorifique est proche d'une huile végétale à une autre mais inférieur d'environ 10% au PCI du carburant diesel. Cependant, en raison de la légère différence de densité, le PCI des huiles végétales exprimé par unité de volume se rapproche de celui du diesel. C'est-à-dire qu'en termes énergétiques, un litre d'HVP permettra le même travail qu'un litre de fioul agricole.

e. Indice de cétane

L'indice de cétane traduit l'aptitude d'un combustible pour moteur diesel à s'enflammer.

Cette caractéristique est particulièrement importante pour le diesel (ou les agrocarburants équivalents) où le carburant doit s'auto-enflammer sous l'effet de la compression de l'air enfermé dans le cylindre. Le zéro de l'échelle de cet indice est donné par la valeur du méthylnaphtalène qui a une forte résistance à l'inflammation et la valeur 100 est donnée par le cétane qui s'enflamme très facilement. Un indice de cétane trop bas provoque:

- Des difficultés de démarrage à froid
- Une augmentation du niveau de bruit

Par contre, un indice trop élevé (> 60), réduit le bruit du moteur mais présente un mauvais rendement thermodynamique.

Aucune méthode d'analyse satisfaisante n'existe actuellement pour pouvoir déterminer correctement l'indice de cétane des produits forts visqueux comme l'huile végétale, car la méthode standardisée a été mise au point pour le carburant diesel. Si ce paramètre est déterminé avec les méthodes classiques, les résultats seront inférieurs aux valeurs disponibles pour le diesel (entre 38 et 42 pour l'HVP et entre 40 et 49 pour le fioul agricole). Il serait donc nécessaire de mettre au point une méthode d'analyse adaptée permettant de mesurer précisément l'indice de cétane des HVP.

f. Contamination

Ce paramètre est l'un des plus importants pour une utilisation carburant de l'huile. Cette mesure permet en effet de déterminer la pureté de l'huile ainsi que l'efficacité du processus de filtration de l'unité de production. Une contamination trop importante conduira à un colmatage prématuré des filtres des véhicules, à un encrassement du circuit de carburant et peut avoir un effet abrasif sur certains organes sensibles (pompe, injecteurs).

I.8.2 Caractéristiques chimiques

a. Teneur en huile et profil en acides gras

Les huiles sont essentiellement composées de triglycérides (> 95 %), ce qui permet la transformation des huiles végétales en biodiésel. C'est la composition d'une huile en acides gras qui lui confère ses qualités nutritionnelles, ses particularités et sa texture. Sa composition en phosphatides, stérols et alcools influe sur son odeur et sa couleur.

On distingue plusieurs types d'acides gras ; la teneur et la position des acides gras saturés déterminent la texture de l'huile. Plus une huile sera riche en acides gras saturés qui sont présents notamment dans les graisses animales et végétales, plus elle sera solide aux températures normales. Les acides gras insaturés se trouvent souvent dans les huiles végétales. L'acide gras monoinsaturé le plus courant est l'acide oléique.

b. Teneur en phosphore

La teneur en phosphore indique la présence de phospholipides. Ce paramètre est très important pour un usage carburant. En effet, ces phospholipides sont responsables d'encrassement des soupapes et de la chambre de combustion des cylindres lors de l'utilisation d'huile végétale carburant. Le phosphore peut se retrouver en plus ou moins grande quantité dans l'huile selon les conditions de trituration. Ainsi, une trituration à froid, autour de 50°C, offre l'avantage de produire une huile dont la teneur en phosphore est fortement réduite. Pour la fabrication de l'EMHV, les huiles obtenues par extraction industrielle, c'est-à-dire pression à chaud et extraction à l'hexane, ont des teneurs en phospholipides très largement supérieures, et peuvent atteindre les 500 ppm. Ces huiles issues d'une extraction industrielle nécessitent donc une étape de dégomme dans le processus de raffinage, pour une utilisation future comme carburant, ce qui diminue l'efficacité énergétique de cette filière.

c. Teneur en soufre

La teneur en soufre est à prendre en compte dans le cas de l'HVP carburant. En effet, le soufre contribue à l'émission de particules et de dioxyde de soufre par l'échappement ainsi qu'à la formation de dépôts d'acides dans l'huile lubrifiante. Les teneurs mesurées sur l'huile produite

à la ferme sont généralement faibles puisqu'elles se situent sous la barre des 20 ppm alors que les exigences de teneur en soufre des différents carburants sont de maximum 50 ppm pour 2005 et 10 ppm pour 2009.

d. Teneur en cendres

Les cendres ont un pouvoir abrasif qui doit être limité pour éviter les problèmes au niveau de la pompe d'injection, des injecteurs et des cylindres.

e. Teneur en eau

La présence d'eau dans le carburant, quel qu'il soit, pourra poser des problèmes tout au long du circuit de carburant (réservoir, filtre...). Ce paramètre est donc à surveiller et dépendra de l'humidité de la graine et des conditions de stockage de l'huile.

f. Acidité

L'huile contient naturellement des acides gras libres. La quantité d'acides gras sera d'autant plus grande que la graine sera altérée (par les conditions agro-climatiques de récolte, conditions de séchage et de stockage). Ce sont les lipases contenues dans des microorganismes associés aux graines qui sont responsables des accidents de conservation.

Lorsque des graines s'acidifient, la quantité d'huile que l'on peut en tirer diminue. De plus, les traitements de fabrication deviennent plus délicats à mettre en œuvre. La teneur en acides gras libres, qui s'exprime par l'indice d'acide (ou l'acidité), est une bonne indication du niveau d'altération de la graine. Pour rappel, l'acidité oléique constitue un critère pour la réception de la récolte et ne peut dépasser une valeur de 2 % d'acidité oléique.

g. Oxydation

L'oxydation des lipides est une altération chimique entraînant la formation de peroxydes et d'hydroperoxydes puis la libération de petites molécules de type aldéhyde et cétone responsables de l'odeur des corps gras rances. Elle provient de l'effet de l'oxygène de l'air sur les doubles liaisons des acides gras insaturés.

Cette réaction commence très lentement puis s'accélère de façon exponentielle. L'oxygène se fixe sur les chaînes grasses de façon différente suivant la température à laquelle a lieu l'oxydation. L'indice de peroxyde permet d'estimer le niveau d'oxydation de l'huile. Il s'exprime en nombre de milliéquivalents d'oxygène actif par kilogramme de corps gras.

L'oxydation améliore l'indice de cétane, c'est-à-dire la capacité de l'huile à s'enflammer, ce qui est plutôt positif dans l'utilisation de l'HVP carburant.

Chapitre II

*Production de biodiesel à partir
des huiles végétales*

II.1. Définitions

II.1.1. Les biocarburants

Les biocarburants sont des carburants utilisés en remplacement des combustibles fossiles pour alimenter des moteurs à combustion interne dans le secteur des transports. Ceux-ci sont produits à partir de ressources renouvelables telles que la biomasse végétale, les huiles végétales ainsi que les effluents municipaux et industriels. La distinction entre les biocarburants de première et de deuxième génération provient de la matière dont ceux-ci sont issus. Dans le cas des biocarburants de première génération, des produits alimentaires comme le maïs, la canne à sucre, la betterave sucrière et les huiles végétales sont utilisés alors que les carburants de deuxième génération sont, quant à eux, issus de sources lignocellulosiques comme le bois, les feuilles, la paille et plusieurs autres.

Les deux principaux carburants, de première génération, utilisés dans le monde sont le bioéthanol, représentant 85 % du marché mondial des biocarburants et le biodiesel, représentant 15 % du marché [8].

II.1.2. Le bioéthanol [9]

L'éthanol CH_5OH est le produit de la fermentation des sucres. Le bioéthanol est l'éthanol élaboré à partir de la biomasse. Il est obtenu par la fermentation des sucres fermentescibles contenus dans la biomasse en présence d'une levure, *Saccharomyces cerevisiae* qui est l'une des levures utilisées lors de la fermentation des sucres. Le bioéthanol peut être produit à partir:

- De substrats riches en sucrose (canne à sucre, betterave sucrière, etc.), en amidon (maïs, orge, blé, pomme de terre, etc.),
- De substrats celluloseux tels que les résidus agricoles (la paille ou les cannes de maïs), les résidus forestiers, cultures énergétiques (le panic érigé ou des arbres à courte rotation),
- Microalgues.

Le bioéthanol contient 35% d'oxygène, ce qui permet une réduction d'émission de matière particulaire. L'utilisation de bioéthanol réduit de 7% la quantité de CO_2 émise par rapport à l'essence. Par ailleurs, le bioéthanol se caractérise par un indice d'octane très élevé.

Un fort indice d'octane indique une résistance élevée à la détonation provoquée par un allumage prématuré assurant une haute performance du moteur, notamment sur le plan de la puissance

développée. L'éthanol joue à ce titre le rôle des dérivés du plomb autrefois présents dans l'essence. La figure II.1 présente la production du bioéthanol à travers le monde entre 1980 et 2008. De 1991 jusqu'à 2001, la quantité de bioéthanol augmente de 6 milliard de litres à 18,5 milliard de litres. A partir de 2001 jusqu'à 2007, la production a atteint environ 60 milliards de litres par an. Le Brésil était le premier pays producteur de bioéthanol jusqu'en 2005 et à partir de 2006, les Etats Unis d'Amérique ont pris la première place suivis du Brésil, de la Chine, de l'Inde, de la France, de l'Allemagne et de l'Espagne. En 2008, la production mondiale du bioéthanol a atteint 65,61 milliards de litres.

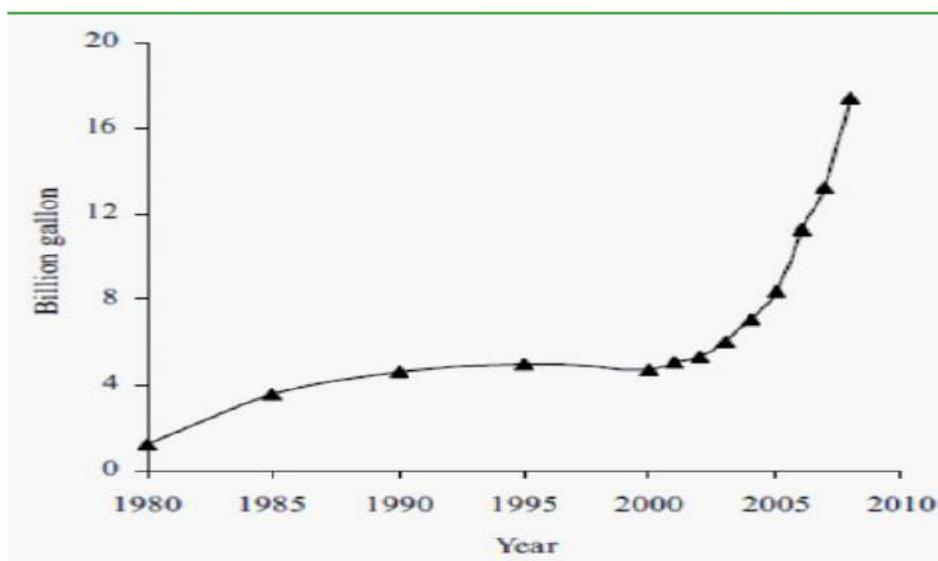


Figure II.1 : Production de bioéthanol à travers le monde entre 1980 et 2008.

II.1.3. Le Biodiesel [9]

Le biodiesel est un mélange constitué d'esters éthyliques ou méthyliques d'huile végétale (EEHV ou EMHV) ou de gras animal. Il contient donc de l'oxygène contrairement au pétrodiesel qui est formé de plusieurs hydrocarbures composés uniquement d'atomes de carbone et d'hydrogène. Par ailleurs, le biodiesel est biodégradable ce qui n'est pas le cas du pétrodiesel. Il est élaboré à partir de substrats riches en matières grasses tels que les huiles végétales, les huiles de cuisson usées et le gras animal.

II.2. Production mondiale de biocarburants [10]

La production mondiale d'agrocarburants a plus que triplé entre 2000 et 2008 et elle correspond à plus de 2 % de la consommation mondiale de combustibles pour le transport.

Selon l'agence suisse de promotion des biocarburants ENERS (plateforme biocarburants), la production mondiale (figure II.2) de biocarburants a atteint, en 2010, le total de 51'769 kilos TEP (1 tep correspond au pouvoir calorifique d'une tonne de pétrole), réparties entre le bioéthanol et le biodiesel. 43% de cette production soit 22'014 kilos TEP reviennent aux USA. La production brésilienne représente 27% de la production totale soit 13'863 kilos TEP tandis que l'Union européenne produit 19% de la production mondiale. Le reste est reparti entre la Chine, l'Argentine, la Thaïlande, la Colombie, l'Inde et le Canada.

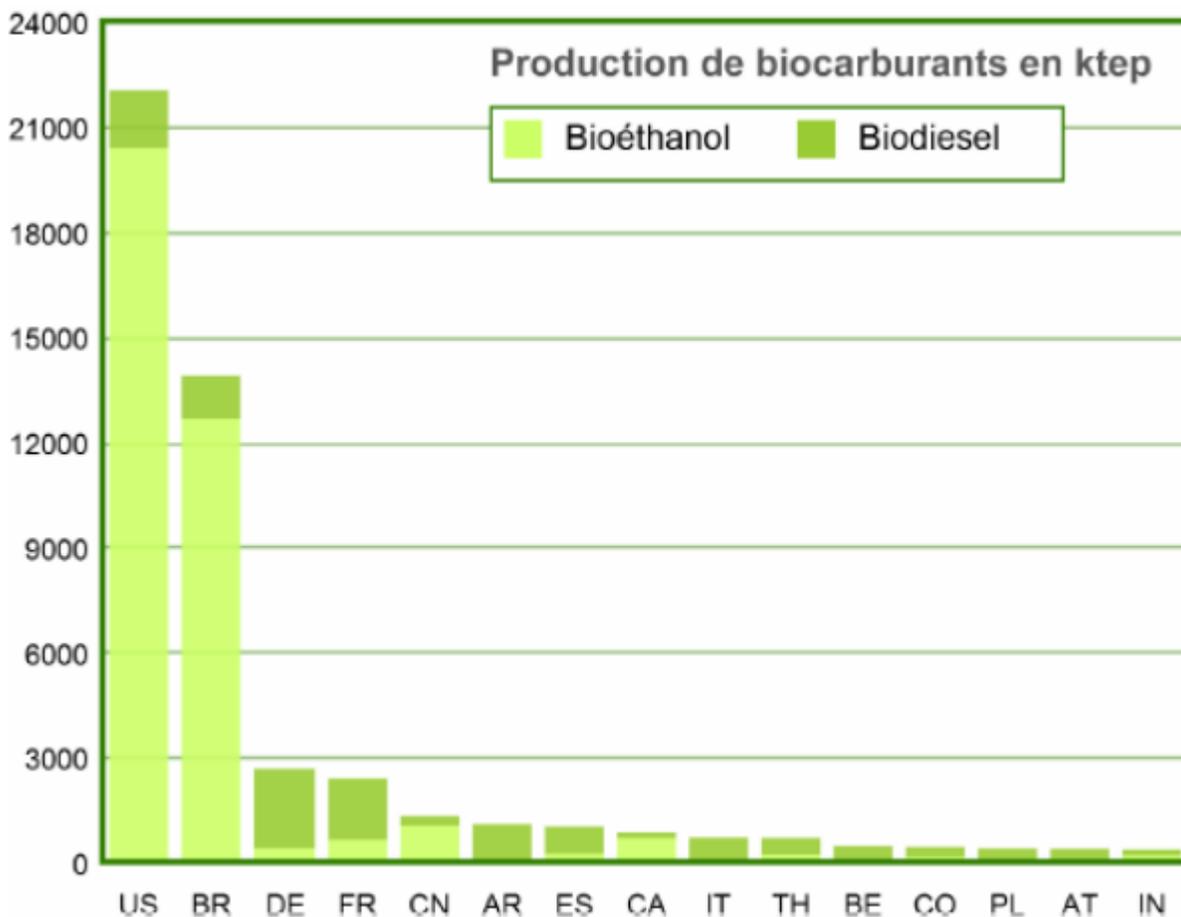


Figure II.2 : Production mondiale de biocarburants pour l'année 2010 en ktep [10]

II.3. Les huiles usagées [11]

II.3.1. Sources

Les principales sources d'huiles usagées utilisées pour la production du BioDiesel sont :

- Les huiles de friture usagées,
- Les graisses animales.

II.3.2. Propriétés chimiques et physiques

La constitution en Acylglycérol (AG) dans l'huile de cuisson usagée est semblable à celle des huiles végétales. Cependant, les changements, au cours de la friture, ont de grandes influences sur la qualité du BioDiesel produit à partir de ces dernières par rapport à celui produit à partir de l'huile végétale raffinée.

Les huiles de cuisson usées subissent des modifications physiques et chimiques durant le processus de friture.

L'huile de friture est exposée de façon répétée à la chaleur (160-200°C), à l'air libre et à la présence de la lumière pendant de longues périodes. Il s'ensuit:

- Une augmentation des acides gras libres AGL,
- Un changement de couleur de l'huile au brun foncé ou au rouge,
- Une augmentation de la viscosité et de la chaleur spécifique,
- Un changement de la tension de surface,
- Une augmentation de la tendance de la matière grasse à produire de la mousse.

Sous hautes températures et à un bas taux d'oxygène, les glycérides et les acides gras saturés sont craqués et donnent des petites molécules telles que les n -alcanes, alcènes, et des acides gras avec des chaînes plus courtes. En ce qui concerne les acides gras insaturés, la plupart des produits sont les composés dimères tels que les dehydrodimers, les dimères saturés, et les composés polycycliques comme les polymères acides [12].

La présence d'eau dans les huiles de friture donne lieu à l'hydrolyse des triglycérides pour former des acides gras libres, des glycérols, mono et diglycérides.

Parmi les différents aspects techniques de la production du BioDiesel à partir des huiles alimentaires usagées (WCO), nous avons :

- **La production du Biodiesel avec un catalyseur alcalin**

Le catalyseur alcalin utilisé dans la production du biodiesel réagit avec les acides gras libres (AGL) contenus dans les huiles ayant un pourcentage élevé d'acides gras libres et forme du savon ce qui réduit le rendement en Biodiesel et provoque des difficultés dans la séparation des produits en aval.

Pour les huiles usagées ayant un faible pourcentage d'acides gras libres, le catalyseur alcalin est plus performant et donne un rendement élevé en Biodiesel. Malheureusement, les huiles de cuisson contiennent généralement pas moins de 5% en poids d'acides gras libres.

Le traitement des huiles usagées pour réduire la teneur en acides gras libres et en eau peut réduire considérablement la quantité de catalyseur alcalin nécessaire pour obtenir un rendement plus élevé en Biodiesel.

II.4. La réaction de trans-estérification [13]

Les huiles végétales et les graisses animales en réaction catalysée avec un alcool donnent un ester alkyle correspondant. Cette réaction est connue sous le nom de transestérification. Elle change complètement la composition chimique de l'huile qu'elle transforme en ester. Au cours de cette réaction, les huiles végétales réagissent avec des molécules de méthanol (ou d'éthanol) pour former des mono esters méthyliques (ou éthyliques) (Esters Méthyliques d'Huile Végétale : EMHV) et du glycérol. Ainsi les propriétés de l'huile sont changées, dès lors elle est comparable à un combustible diesel : c'est le biocarburant en question.

II.4.1. Historique sur la réaction de transestérification relative aux huiles végétales [14]

C'est une réaction chimique qui a fait l'objet de plusieurs recherches dans le passé. Beaucoup de licences ont été délivrées à des chercheurs, dans les années 40, pour avoir mis en place des brevets d'inventions relatifs à la conversion des huiles végétales en esters.

Nombreux de ces travaux consistaient à faire l'alcoolyse des triglycérides avec un catalyseur alcalin dans le but d'obtenir les esters alkyles correspondants.

Ces travaux étaient destinés à des utilisations purement chimiques (détergents par exemple). Par la suite, beaucoup d'investigations ont été faites sur les huiles et oléagineux et des tests sur les

esters correspondants, dans chaque cas, ont été réalisés par des instituts agréés dans le domaine. Par contre, c'est seulement au lendemain de la première crise pétrolière, dans les années 70, que beaucoup de chercheurs ont commencé à voir l'importance de ces esters.

C'est à ce moment qu'ils ont commencé à l'introduire dans des moteurs à injection directe.

II.4.2. But de la réaction de trans-estérification [14]

La décomposition thermique d'une huile qui est un ester de glycérine, en l'absence d'oxygène, conduit à la formation de glycérol et d'un 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.

II.4.3. La réaction proprement dite [13]

La réaction de transestérification permet de raffiner l'huile puisque la plus grande partie des phospholipides et des acides gras libres sera éliminée. L'acide gras libre disparaît complètement avec les catalyseurs basiques. Avec un catalyseur acide, l'ester reste encore acide, ce qui risque de poser des problèmes. L'indice d'iode des esters méthyliques est pratiquement le même que celui des huiles brutes. L'indice de saponification ne change pas.

L'indice de peroxyde et l'acidité doivent être mesurés à nouveau. Lorsque la réaction est incomplète, il peut avoir présence de mono et diglycérides dans les esters. Il faut enlever les mono glycérides par filtration ou éviter d'en former. Si l'alcool reste dans les esters, certaines de leurs caractéristiques peuvent être améliorées (qualité à froid, courbes de distillation, viscosité), mais au détriment de l'indice de cétane et du point éclair.

La fabrication d'esters méthyliques ou éthyliques à partir des huiles végétales est donnée par la réaction de transestérification suivante (figure II.3):

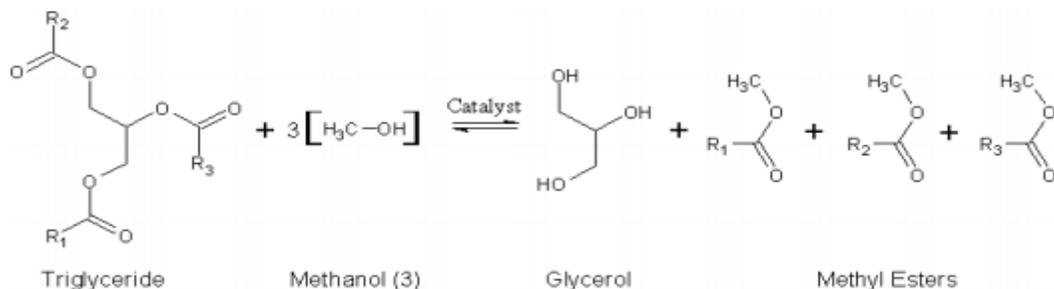


Figure II.3: Transesterification des triglycérides en utilisant un méthanol et un catalyseur [13]

II.5. Caractéristiques des biocarburants [15]

Les caractéristiques du biodiesel sont très variables, notamment en fonction de la source d'huile et du type d'alcool utilisé pour la transesterification (tableau II.1).

Tableau II.1 : Principales caractéristiques des biocarburants et comparaison avec celles de l'essence et du gazole [15]

Caractéristiques	Supercarburant	Éthanol	ETBE	Gazole	Huile végétale	Ester méthylique d'huile de colza
Masse volumique à 15°C (kg.m ⁻³)	748 à 762	794	745	835 à 845	916	870 à 900
Température d'ébullition (°C)	30 à 190	78,3	72,8	180 à 360		
Pression de vapeur Reid ⁽¹⁾ (bar)	0,7 à 0,9	1,54	0,4			
PCI massique (kJ. kg ⁻¹)	42836	26807	36120	42335	37445	37556
PCI volumique (kJ.l ⁻¹)	32020	21285	26910	35350	34300	33200
Indice d'octane IOR ⁽²⁾	95 à 98	120	118			
Indice de cétane ⁽²⁾				49	32 à 36,5	49 à 54
Viscosité à 20 °C (mm ² .s ⁻¹)				4,2	77	6,9 à 8,4

ETBE : éthyl-tertiobutyl-éther , PCI : pouvoir calorifique inférieur

IOR : indice d'octane recherche (en anglais RON : *Research Octane Number*)

- (1) : La pression de vapeur Reid (PVR) est mesurée à une température de 37,8 °C (100 °F).
- (2) : Les indices d'octane et de cétane des composés oxygénés ne sont pas toujours établis avec une grande précision. Ceci est dû aux méthodes appliquées aux produits pétroliers, mal adaptées dans les zones de valeurs non usuelles aux produits oxygénés considérés (alcools, éthers, huiles végétales).

De façon générale, le biodiesel contient moins d'énergie sur base pondérale que le pétrodiesel. Cependant, cette différence est à peine perceptible dans les mélanges de biodiesel. Les évaluations réalisées avec du B20 indiquent une économie de carburant et une puissance semblables au pétrodiesel.

Par ailleurs, un avantage important du biodiesel par rapport au pétrodiesel est son indice de cétane plus élevé (comme le montre le tableau II.1). Un indice de cétane élevé entraîne une combustion plus complète du carburant et il est corrélé avec une émission plus faible d'oxyde d'azote qui représente le gaz à effet de serre le plus important.

Le point d'autoallumage (point d'éclair) du biodiesel est également plus élevé, lui conférant ainsi une plus grande sécurité à la manutention. Son onctuosité agit comme lubrifiant pour le pétrodiesel en remplacement du soufre. Le biodiesel est toutefois plus sensible au froid (point de trouble plus élevé) et requiert donc davantage d'additif que le pétrodiesel pour maintenir une viscosité suffisante par temps froid.

II.6. L'utilisation du biodiesel [16]

Bien qu'il puisse être employé à l'état pur, le biodiesel est généralement mélangé avec le diesel dérivé du pétrole (pétrodiesel). Les mélanges de biodiesel-pétrodiesel 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 pétrodiesel 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.

La complexité et la diversité chimique du biodiesel (mélange d'esters) font en sorte qu'il doit être homologué selon plusieurs critères de qualité (par exemple, les normes ASTM D6751 en

Amérique du Nord ou EN 14214 en Europe) avant d'être commercialisé. Tout biodiesel homologué à ces standards comporte une garantie de qualité minimale, entre autres pour l'indice de cétane, la viscosité et les teneurs en phosphore et en soufre. En Amérique du Nord, il existe également un programme de certification volontaire pour les producteurs et distributeurs de biodiesel, le BQ-9000. Ce programme, similaire aux programmes ISO, vise à assurer que le biodiesel produit respecte des normes de qualité préétablies au niveau de tous les maillons de la chaîne (pratiques d'entreposage, d'échantillonnage, d'évaluation, de mélange, de distribution et de gestion du biodiesel) et donc, jusqu'à ce qu'il soit rendu dans le réservoir du consommateur.

II.7 Avantages et inconvénients du Biodiesel [17]

Le biodiesel est une énergie alternative aux carburants fossiles. Elle est efficace, propre et renouvelable. Parmi les nombreux avantages du biodiesel, on peut inclure :

- Un usage dans tous les moteurs diesel conventionnels. Il offre la même performance et longévité conventionnelles du moteur que le pétrodiesel. Inflammable et non-toxique, il réduit les émissions, les vapeurs nocives et les odeurs.
- Le biodiesel est meilleur que le carburant diesel en termes de teneur en soufre, de point d'inflammabilité, de contenu aromatique et de biodégradabilité.

En revanche les inconvénients techniques du biodiesel/des mélanges diesel fossiles incluent des problèmes de:

- Comportement du carburant au froid,
- densité d'énergie réduite,
- dégradation du carburant durant le stockage pendant des périodes prolongées.

II.8 Les perspectives de développement [18]

Si les biocarburants lignocellulosiques ne sont, pour l'heure, pas compétitifs avec les carburants actuels, les projets de démonstrateurs se multiplient et promettent d'importantes avancées en termes de choix technologiques et de réduction des coûts. Avec le maintien d'actions de promotion (aides financières, obligations d'incorporation, etc.) leur commercialisation pourrait voir le jour d'ici 2020, avec un avantage avéré pour l'éthanol compte tenu de l'importance des moyens mis en œuvre. D'ici là, des travaux conséquents sur la mobilisation de la biomasse

permettront d'alimenter les unités existantes en ressources à caractère plus durable (compétition moindre avec l'alimentaire et impacts moindres sur l'environnement notamment). Puis, la mobilisation plus efficace des bois et sous-produits agricoles, accompagnée de l'insertion des cultures lignocellulosiques dédiées dans les systèmes agricoles, assureront l'approvisionnement des unités de 2^{ème} génération.

La mise au point de carburants renouvelables de qualité peut assurer une incorporation à taux élevés de ces derniers dans les réservoirs des véhicules actuels, s'accompagnant d'un rendement amélioré (exemples des HVO et BtL dans les carburants routiers et de l'aviation). Ces ressources et technologies diversifiées permettront de développer des filières adaptées aux différents contextes géographiques assurant ainsi amélioration de l'indépendance énergétique, le développement économique et la réduction des émissions de GES liées au transport.

Chapitre III

La Bentonite

III.1. Définition et origine [19]

La bentonite est une argile colloïdale dont le nom vient de Fort Benton dans le Wyoming aux Etats-Unis. Connue aussi sous le terme de terre à foulon, elle peut être considérée comme une smectite, étant essentiellement constituée de montmorillonite $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,33} (\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4 \text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ (80%) et d'argile, ce qui explique sa rétention d'eau. On trouve également d'autres minéraux comme le quartz, le mica, le feldspath, la pyrite ou la calcite. Les gisements de bentonite sont d'origine volcanique et hydrothermale. Les smectites sont caractérisées par leur forte capacité d'échange cationique (Ca^{++} , Na^+ , K^+ ...) et leur possibilité d'hydratation qui leur valent aussi le nom d'argiles gonflantes.

III.2. Différentes variétés de bentonite

Il existe deux types de bentonites :

- La bentonite à base de sodium : qui augmente de volume lorsqu'elle est humide et qui peut absorber plusieurs fois sa masse en eau. Cette propriété est mise en valeur dans les mastics pour l'enfouissement de matières polluantes dans le sol. Elle est utilisée dans les puits de forage de pétrole et dans la recherche géothermique.
- La bentonite à base de calcium (pascalite) qui ne possède pas de propriétés de gonflement.

En raison de ses fonctionnalités rhéologiques, la bentonite a un comportement thixotrope. Des quantités de bentonite en solution aqueuse forment un mélange visqueux dont la viscosité baisse lorsque l'effort mécanique, qui lui est appliqué, augmente.

III.3. Propriétés de la bentonite

La bentonite est un matériau adsorbant dont le constituant majoritaire est la montmorillonite. Elle est largement disponible dans les gisements de l'ouest algérien. Les études réalisées, jusqu'à présent, montrent que cette argile possède, à l'état brut, des propriétés adsorbantes vis-à-vis de divers structures chimiques.

Le tableau III.1 nous renseigne sur les caractéristiques minéralogiques de la bentonite.

Tableau III.1 : Identification des minéraux

Montmorillonite	Quartz	Feldspathe	Biotites
45 à 60%	15 à 20%	3 à 5 %	8 à 10 %

A concentration élevée (60 g.l⁻¹), les solutions de bentonite prennent la texture d'un gel.

III.4. Utilisations de la bentonite

Le débouché le plus important de la bentonite se situe dans les techniques du génie civil, particulièrement dans l'étanchéité des édifices, dans la construction des digues, dans la pose de canalisations, dans l'édification des tunnels, dans l'injection de vides souterrains que l'on souhaite combler, dans la réalisation de fondation spéciales (parois moulées, barrettes, pieux...). La bentonite est conditionnée pour cet usage en bâtons (ou granulés) et fournit une obturation hydrologique sûre. Les bâtons sont constitués de 99% de bentonite et d'environ 1% de fibres synthétiques de remplissage.

Des essais ont été effectués pour utiliser la bentonite comme protection artificielle dans le stockage final des produits radioactifs.

Elle est utilisée également comme fluide de forage servant à la tenue des parois et à l'évacuation des matières forées.

Elle sert de liant dans la fabrication des moules en sable pour la fonderie (afin de coller les grains de sable entre eux).

D'autres utilisations reposent sur ses facultés d'absorption :

- Raffinage de pétrole,
- Additifs pour détergents,
- Cosmétiques, traitement de l'acné,
- Huile pour transformateurs.

III.5. But du traitement des huiles à la terre [20]

Le traitement aux adsorbants aura pour but:

- La décoloration par l'élimination : des produits d'oxydation, des composés et impuretés colorés responsables de la coloration des huiles brutes,

- L'assurance de la résistance à l'oxydation aux températures élevées et la stabilité de la couleur au stockage prolongé, par l'élimination des produits aisément oxydables,
- L'élimination de l'acidité libre,
- L'élimination des dernières traces de goût et d'odeur,
- L'adsorption des traces de savon.

III.6. Méthodes d'activation de la bentonite [21]

III.6.1. Activation thermique

L'activation thermique entraîne un changement du pouvoir adsorbant suite à la libération de surfaces actives occupées par l'eau d'adsorption.

III.6.2. Activation chimique à chaud

L'activation acide s'effectue à l'aide d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique 5 % massique (en références aux travaux précédents). La suspension est maintenue pendant 6 heures sous agitation à une température constante d'environ 98 °C.

III.7. Influence des facteurs physiques et chimiques [20]

III.7.1. Facteurs physiques

a. La température

L'efficacité décolorante des terres activées croît rapidement avec la température.

b. Le temps de contact

Toutes conditions égales par ailleurs, la décoloration croît rapidement avec le temps de contact pour se stabiliser et décroître ensuite. Le temps optimum est fonction de la température et est compris entre 15 minutes et plusieurs heures.

Le temps de contact minimum varie avec la température du traitement, il diminue lorsque celle-ci augmente.

c. Les dimensions de l'adsorbant

C'est un fait prouvé que l'efficacité croît avec la finesse du grain (surface de contact plus grande).

d. L'agitation

Il faut s'assurer que cette dernière soit la plus forte possible afin d'amener l'huile rapidement en contact avec la surface de la terre.

III.7.2 Facteurs chimiques**a. L'oxygène**

L'oxydation peut se développer au cours du traitement à la terre. Elle est favorisée par :

- La présence de l'oxygène de l'air,
- Les températures élevées et les longs temps de contact.

b. L'humidité de la terre

Les recherches en laboratoire comme la pratique industrielle l'a si bien démontré, l'importance de l'humidité contenue dans la terre est un fait avéré.

Partie

Pratique

Chapitre IV

Techniques de mesures

Comme il a été mentionné plus haut, l'objectif central de notre travail, faisant suite à ceux de KALFAOUI et MOUADA (2012), est de mettre en place des dispositifs normalisés pour la détermination des caractéristiques physico-chimiques des huiles végétales, et ceci en vue de leur utilisation comme charge pour la fabrication de biodiesel.

Dans l'industrie, un certain nombre de tests classiques est effectué sur les matières premières et les produits finis afin de vérifier que le réglage des unités est correct et s'assurer que la qualité répond bien aux normes [22].

IV.1. Mesure de la densité [22]

La densité d'une huile est le rapport de la masse d'un certain volume de cette huile, à une température donnée (généralement 15 ou 20°C), à celle du même volume d'eau à 4°C. Elle est désignée par d_{15}^4 ou d_{20}^4 . C'est un nombre sans dimension.

a. Méthodes de mesure de la densité

➤ Mesure directe à l'aéromètre

Par application du principe d'Archimède, comme le montre la figure IV.1 le volume immergé est inversement proportionnelle à la masse volumique. Cette méthode fait l'objet des normes : NF EN ISO 3675 et ASTM D 1298.

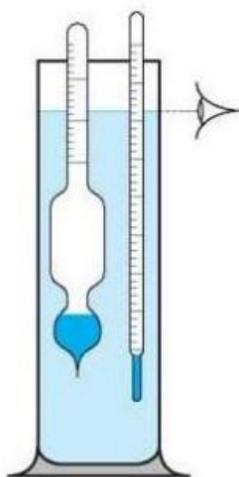


Figure IV.1 Mesure directe à l'aéromètre [22]

L'utilisation de l'aéromètre consiste à :

- ✓ Verser avec précaution, la prise d'essai dans l'éprouvette, propre et sèche, en évitant autant que possible la formation de billes gazeuses et en réduisant au maximum les pertes par évaporation pour les produits particulièrement volatils,
- ✓ Prendre toutes les précautions utiles pour que la température de la prise d'essai ne varie pas de façon appréciable pendant le temps nécessaire aux déterminations.
- ✓ Plonger avec précaution l'aéromètre au sein de la prise d'essai, et après équilibre, le faire descendre de deux divisions environ dans le liquide puis le laisser remonter.
- ✓ Vérifier que l'aéromètre n'est pas en contact avec la paroi intérieure de l'éprouvette et attendre que l'aéromètre soit complètement au repos. Cette précaution est particulièrement nécessaire pour les produits visqueux.
- ✓ Effectuer, sur l'aéromètre, la lecture à la hauteur de l'échelle qui se trouve coupée par la surface du liquide. Pour repérer cette hauteur, il faut se placer de manière que l'œil se trouve légèrement au-dessus du niveau du liquide, puis se relever lentement pour que la surface que l'on voit d'abord sous la forme d'une ellipse très aplatie, apparaisse finalement sous la forme d'une ligne droite coupant l'échelle de l'aéromètre.

➤ **Mesure au pycnomètre**

Cette méthode consiste à peser un volume donné dans une ampoule calibrée appelée pycnomètre. Cette méthode fait l'objet de normes pour les liquides fluides (ancienne norme D 941) et pour les liquides visqueux D1481.

La densité peut être aussi mesurée par le densimètre électronique qui détermine la période d'oscillation du liquide dans un tube en U.

Mais l'aéromètre reste le plus utilisé dans les laboratoires car il est le plus simple. La mesure est facile et rapide et ce, lorsque l'on n'a pas besoin d'obtenir des valeurs très précises.

IV.2. Mesure du point d'éclair [23]

a. Définition

La définition la plus simple du point d'éclair est la température à laquelle il faut porter un produit pour qu'il émette dans les conditions normalisées, des vapeurs en quantités suffisantes

pour que ces dernières puissent s'enflammer en présence d'une flamme. Il s'agit d'une caractéristique importante pour la sécurité dans la manipulation et le stockage des produits.

b. Les différents processus de détermination du point d'éclair

Nous distinguons deux types d'essais normalisés :

➤ **Le point d'éclair en vase clos des lubrifiants et des huiles combustibles (norme NF T 60-103)**

Ce type d'essai s'applique aux gasoils moteurs, fuel oil domestique et aux fuels oil lourds.

Le produit sera placé dans un creuset dont le couvercle est muni d'une petite cheminée. Le produit est chauffé peu à peu et le point d'éclair est atteint quand les vapeurs qui s'échappent par la cheminée deviennent assez riches en produits légers pour pouvoir s'enflammer en présence de la flamme veilleuse. Le thermomètre nous permet de noter la température correspondante des vapeurs.

➤ **Le point d'éclair et le point de feu des huiles et graisses industrielles : Appareil CLEVELAND (norme NF T 60-118)**

Cet essai s'applique aux produits très lourds comme les bases des huiles de graissage et les bitumes purs. Le principe est le même que celui de l'essai précédent. Les différences résident dans le fait que le creuset n'a pas de couvercle : il s'agit d'un vase ouvert. Le chauffage est plus rapide et la veilleuse n'est présentée qu'à intervalles réguliers.

b.1.Mode opératoire

L'essai consiste à chauffer dans un creuset, ouvert ou fermé, à vitesse déterminée, un échantillon d'huile jusqu'à ce que la quantité suffisante d'éléments volatils soit vaporisée et puisse être enflammée par une petite flamme que l'on déplace au-dessus d'un creuset.

Dès qu'une légère explosion se produit, on note la température de l'huile et ceci correspondra au point d'éclair.

IV.3. Tenue au froid

Les deux points les plus importants et les plus faciles à observer, sous l'action du froid, sur un produit liquide sont :

- Le point de trouble qui s'applique aux huiles limpides sous une épaisseur de 38mm environ,
- Le point d'écoulement qui s'applique à toutes les huiles.

Ceci s'explique par le fait que les différentes huiles contiennent des molécules qui se transforment en cristaux lorsque la température s'abaisse.

Ils sont mesurés sur la base de la norme NF T 60-105.

a. Le point trouble

a.1.Définition

Le point de trouble d'un produit est la température à laquelle les paraffines cires ou autres matières commencent à se solidifier ou à se séparer de la solution lorsque ce produit est refroidi dans les conditions normalisées.

- Lorsque nous refroidissons un produit lentement, sans agitation, à une température donnée, ce produit commence à devenir laiteux ou trouble, ceci est dû à la formation de microcristaux, ce point est appelé «point de trouble »
- Si nous refroidissons encore, le produit finira par prendre en masse et ne s'écoule pas quand nous maintenons l'éprouvette horizontalement. Ce point est appelé « point de figeage »

Nous pouvons dire aussi que le point de trouble est la température à laquelle le produit donne un aspect trouble lors de son refroidissement dans les conditions normalisées.

a.2.Mode opératoire

Il faut amener l'huile à analyser à une température supérieure d'au moins 15°C à celle du point trouble supposé. L'huile doit être sèche, dans le cas contraire, il faut éliminer au préalable l'humidité par un traitement convenable, par exemple en filtrant sur un papier filtre sec jusqu'à ce qu'elle soit parfaitement limpide.

Il faut verser l'huile dans un tube à essai jusqu'au trait circulaire, puis refermer le tube avec le bouchon muni du thermomètre, maintenu verticalement et bien centré. Le bain de refroidissement doit être maintenu entre -1°C et $+2^{\circ}\text{C}$. La jaquette contenant le tube à essai doit être maintenue en position verticale dans le bain.

Chaque fois que la température indiquée par le thermomètre descend de 1°C , il faut retirer vivement le tube à essai de la jaquette mais sans remuer l'huile. On vérifie la limpidité de l'huile et on remet le tube à essai dans la jaquette.

Chaque examen ne doit pas demander plus de 3 secondes. Si l'huile ne présente aucun trouble, on remet le tube jusqu'à observation du phénomène.

b. Le point d'écoulement

b.1.Définition

Après une solidification prolongée du produit, nous le réchauffons : la température à laquelle celui-ci devient fluide s'appelle « le point d'écoulement ».

Le point d'écoulement est déterminé par la plus basse température à laquelle, dans les conditions normalisées, un liquide conserve sa fluidité suffisante.

b.2.Mode opératoire

On verse l'huile dans le tube à essai jusqu'au trait circulaire puis on referme le tube avec le bouchon muni du thermomètre, maintenu verticalement et bien centré, la naissance du capillaire du thermomètre étant à 3 mm du dessous de la surface de l'huile.

Dès que l'huile a été suffisamment refroidie pour permettre la transformation des cristaux des paraffines, on évite soigneusement d'agiter celle-ci et de déplacer le thermomètre. Toute perturbation donnerait des résultats erronés.

Pour chaque examen, on sort le tube à essai avec précaution de la jaquette et on l'incline juste assez pour se rendre compte s'il y a encore un mouvement de l'huile dans le tube.

Si l'huile n'a pas cessé de couler, on remet le tube à essai jusqu'à ce que le contenu du tube ne coule plus. On continue l'essai de la même manière jusqu'à ce que la surface de l'huile ne se

déforme pas pendant les cinq secondes durant lesquelles le tube à essai est maintenu horizontalement (Figure IV.2).

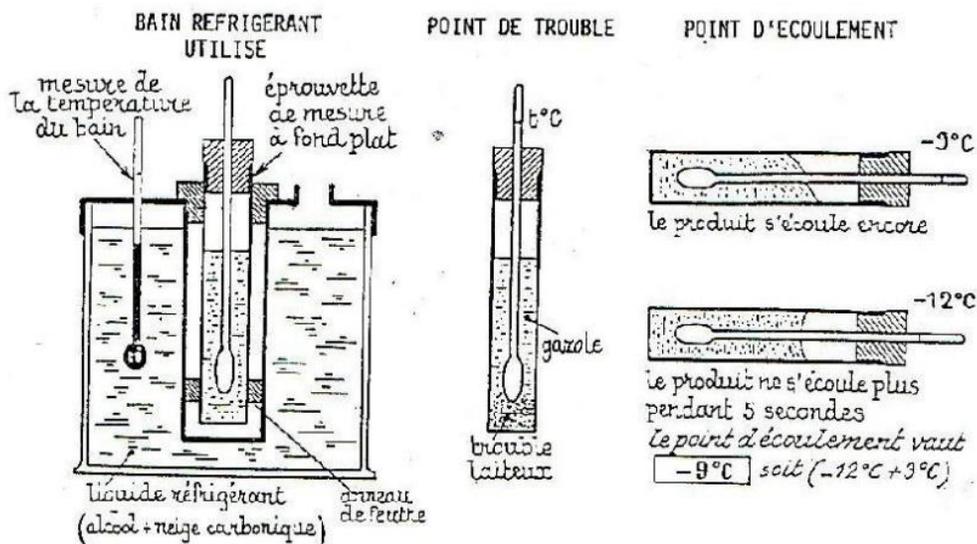


Figure IV.2 : Méthode de détermination du point de trouble et du point d'écoulement

IV.4. Mesure de l'indice de réfraction

La mesure de l'indice de réfraction fait l'objet de la norme ISO 6320.

a. Définition

L'indice de réfraction d'un milieu, déterminé pour une radiation monochromatique donnée, est égal au rapport de la vitesse de la lumière c dans le vide, à la vitesse de phase v de la radiation dans ce milieu :

$$n = \frac{c}{v}$$

b. Matériel utilisé

• Réfractomètre

C'est un appareil qui permet de visualiser la limite des rayons réfractés en faisant apparaître à l'observation une zone claire (présence de rayons réfractés) et une zone obscure (absence de rayons réfractés) et qui permet de mesurer l'angle correspondant à la limite entre ces deux zones.

c. Mode opératoire

Une goutte du liquide à tester (0.5ml) est déposée sur le prisme principal du réfractomètre qui a été préalablement nettoyé.

Le couvercle du réfractomètre est alors refermé, la molette de l'appareil tournée jusqu'à la ligne (de séparation entre la zone claire et la zone obscure) que nous regardons par l'oculaire « visée » et qui doit être en correspondance avec la réticule.

L'indice de réfraction est lu par l'autre oculaire où il y'a une échelle directement graduée en indice de réfraction.

La valeur de n est notée pour une température donnée (déterminée à l'aide d'un thermomètre).

IV.5. Mesure de la viscosité [22]

La viscosité est une caractéristique fondamentale pour les huiles. Nous allons mesurer la viscosité des différents échantillons d'huile, à une température donnée, au moyen d'appareils normalisés (viscosimètre Engler et viscosimètre Ubbelohde).

On distingue deux types de viscosité : la viscosité cinématique et la viscosité dynamique.

Pour les huiles, nous mesurons la viscosité cinématique, qui est généralement obtenue à l'aide d'un viscosimètre à capillaire et d'un chronomètre. Cette viscosité prend en compte la masse volumique du liquide.

a. Définition de la viscosité cinématique

La viscosité cinématique d'un liquide est calculée à partir de la mesure du temps d'écoulement, par gravité, d'un volume fixé d'huile, à travers un capillaire calibré (tube en verre), dans des conditions de charge et de température données et exactement contrôlées.

Cette méthodologie fait l'objet des normes ASTM D 450, D 445 et D 2161 ainsi que NF EN ISO 3104.

b. Les viscosimètres capillaires

Les viscosimètres capillaires se composent d'un tube capillaire (0.10 à quelques millimètres de diamètre) placé à la sortie d'un réservoir contenant le fluide à caractériser. Le fluide s'écoule dans le capillaire sous l'action de la pesanteur ou encore d'une pression auxiliaire (piston au gaz comprimé). La mesure du temps d'écoulement permet de déterminer la viscosité du fluide. Un tel équipement (figure IV.3) est facile à mettre en œuvre et présente l'avantage d'être très précis.

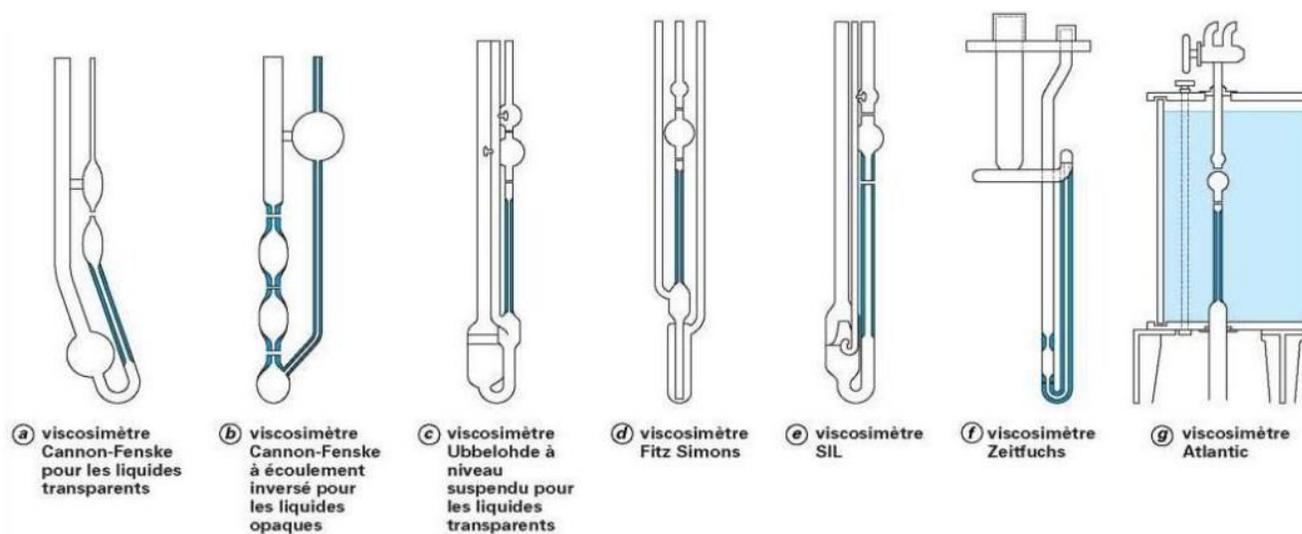


Figure IV.3 : Les différents modèles de tubes viscosimétriques [22]

Dans ces viscosimètres, la contrainte de cisaillement est liée au glissement, sur lui-même, du liquide entraîné par sa propre masse. On suppose que la couche limite du fluide en contact avec la paroi est immobile.

On mesure le temps mis par un volume de liquide déterminé pour s'écouler par un capillaire calibré sous une charge de colonne de liquide exactement reproductible (pression atmosphérique aux points haut et bas) et à une température constante contrôlée par un bain thermostaté. Le temps d'écoulement du fluide dans le capillaire, entre deux repères définis, est mesuré :

- Manuellement : le chronomètre est arrêté et déclenché par observation visuelle,
- Automatiquement : le chronomètre est déclenché et arrêté par un système optique de faisceaux lumineux colimatés et focalisés.

Cette mesure de temps est équivalente, à une constante près (celle du tube viscosimètre), à la mesure de la viscosité cinématique et s'exprime par :

$$v = C \cdot t$$

Avec : t : durée de l'écoulement

C : constante du viscosimètre

c. Mesure par le viscosimètre Engler

La viscosité Engler d'un liquide est le rapport de la durée d'écoulement de 200 ml de ce liquide à travers l'orifice calibré d'un viscosimètre Engler, à la durée d'écoulement de 200 ml d'eau distillée à 20 °C. Ce rapport s'exprime en degré Engler (°E) (Voir annexe 02).

Le viscosimètre Engler (figure IV.4) est formé essentiellement par un réservoir cylindrique dont le fond est une calotte sphérique munie en son centre d'un tube d'écoulement calibré, légèrement conique. Sa paroi intérieure porte trois petits ergots métalliques équidistants fixant le niveau du liquide à mesurer. Ce réservoir est fermé par un couvercle comportant deux ouvertures : Une au centre pour le passage d'un pointeau en bois, l'autre pour le thermomètre. Il est entouré d'un second réservoir concentrique destiné à recevoir le bain à température constante. La température du bain est uniformisée par un petit agitateur à palette et est mesurée à l'aide du thermomètre. L'ensemble est supporté par un trépied muni de trois vis assurant l'horizontalité du plan défini par les trois ergots du réservoir intérieur.

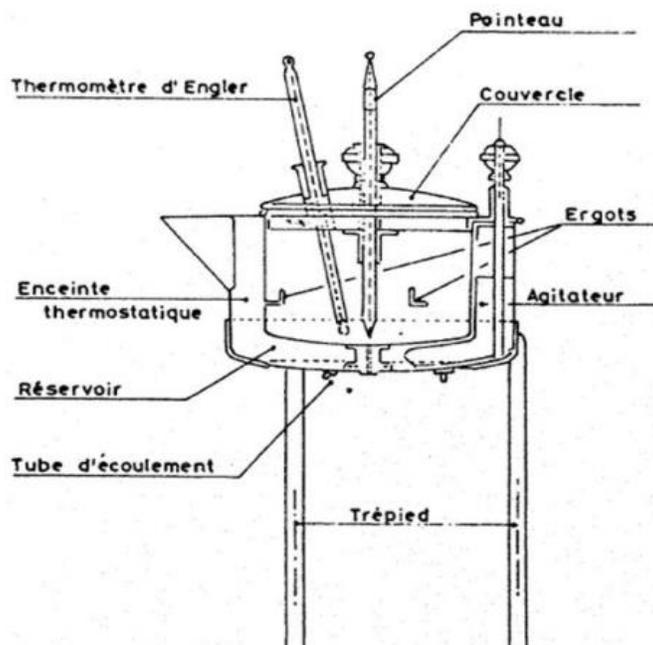


Figure IV.4 : Schéma normalisé du viscosimètre Engler

d. Indice de viscosité

L'importance de la variation de la viscosité avec la température est exprimée par un nombre conventionnel, appelé indice de viscosité, qui est calculé à partir de deux gammes d'huiles de référence, l'une d'indice 0 et l'autre d'indice 100. Les huiles, dont l'indice de viscosité est élevé, sont des huiles dont la viscosité varie peu avec la température.

Cette méthodologie fait l'objet des normes : NF T 60-136, ASTM D 2270 ainsi que ISO 2909.

e. Températures repères

Pour définir la viscosité d'une huile, il est nécessaire de choisir des températures de référence. Internationalement, on utilise les températures de 20°C, de 40°C (100°F) et de 100°C (210°F), la viscosité étant exprimée en $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Ces concepts ont fait l'objet de la norme NF ISO 3448, norme qui a d'ailleurs classé les huiles industrielles en fonction de leur viscosité en $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 40°C.

IV.6. La couleur

La colorimétrie est la science de la mesure des couleurs. Son application est très importante dans l'industrie où elle est principalement utilisée dans le contrôle qualité.

Nombreuses sont les méthodes permettant de déterminer la couleur des corps gras. Les méthodes les plus utilisées comparent visuellement la couleur de l'échantillon à des étalons conventionnels [24]

➤ Méthode Lovibond (NF ISO 15-305 et NFT 60-224) : qui consiste à comparer avec un jeu de verres colorés jaunes et rouges

➤ Méthode FAC : qui consiste à encadrer la couleur entre deux des 18 verres proposés

Mais la méthode la plus simple reste l'utilisation du colorimètre.

a. Définition du colorimètre [25]

Le colorimètre est un appareillage qui permet de mesurer la couleur de la surface d'un objet en la définissant par des coordonnées dans un espace colorimétrique.

La colorimétrie est dérivée de la technique d'absorbance. Pour une molécule donnée, une longueur d'onde donnée peut interagir avec la molécule et diminuer le pourcentage de la lumière partant de la source d'émission jusqu'au capteur. En colorimétrie, c'est la teinte du composé qui crée cet effet. Cette technique est utilisée afin de créer une courbe d'absorbance, définie comme le pourcentage de lumière transmise en fonction de la concentration, et qui pourra être utilisée comme étalon pour des concentrations inconnues.

La qualité de l'huile peut ainsi être déterminée à partir de la couleur. C'est pour cela que nous allons mesurer l'absorbance des différents échantillons.

b. Principe

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le soluté. L'intensité de la lumière transmise I est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance par :

$$A = \log (I_0 / I)$$

On parle aussi de transmittance définie par la relation :

$$T = I / I_0 \quad \text{c'est-à-dire} \quad A = -\log T$$

IV.7 Indice d'acide

C'est le nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour neutraliser l'acidité de 1g de corps gras.

Les corps gras, en s'hydrolysant naturellement donnent naissance à des acides gras libres et du glycérol.

La mesure de l'acidité libre d'un corps gras permet de déterminer son altération par hydrolyse.

La teneur en acides gras libres d'une matière grasse s'exprime de deux façons : l'acidité et indice d'acide.

- **L'acidité**

C'est le pourcentage d'acide gras libre exprimé, selon la nature du corps gras, en acide oléique, palmitique ou l'aurique de poids moléculaires respectifs 282, 256, 200 g.

L'acidité oléique est utilisé pour les corps gras sauf l'huile de palme dont l'acidité est exprimée en acide palmitique et les graisses l'aurique (cophah palmiste) dont l'acidité est exprimée en acide l'aurique et l'huiles de crucifères (colza et moutarde) dont l'acidité est exprimée en acide érucique.

Généralement le (%) d'acidité est exprimé en acide oléique selon :

$$\% \text{ Acidité} = \frac{\text{Indice d'acide}}{2}$$

L'indice d'acide est déterminé suivant la norme ISO 660.

IV.8. Indice de saponification [24]

C'est la quantité de potasse, exprimée en milligrammes, nécessaire pour saponifier 1 g de corps gras.

Il est nécessaire d'opérer en phase homogène et à température élevée en présence d'un excès d'une solution éthanolique de potasse. Cet excès est ensuite dosé par retour ce qui permet, de déterminer la quantité de potasse consommée.

L'indice de saponification rend compte de la longueur des chaînes hydrocarbonées des acides gras.

Une huile ayant un indice de saponification élevé nécessite plus d'hydroxyde de potassium qu'une huile avec un indice de saponification plus bas pour être transformée en savon. L'indice de saponification nous aidera, en outre, à l'estimation de la quantité de catalyseur (hydroxyde de potassium) à utiliser lors de la réaction de transesterification.

Le tableau suivant (tableau IV.1) nous donne quelques exemples sur les indices de saponification de quelques huiles :

Tableau IV.1 : Quelques indices de saponification de quelques huiles

Huile	Indice de saponification
Coprah	255 à 260
Palme	195 à 205
Arachide	189 à 196
Olive	185 à 196
Tournesol	188 à 193
Soja	188 à 195
Colza	170 à 182
Saindoux	192 à 197
Beurre	215 à 235

Cet indice est déterminé suivant la norme NF ISO 3657.

IV.9. Indice d'iode [24]

C'est le nombre de grammes d'iode fixé par 100 g de corps gras.

L'indice d'iode est une caractéristique qui permet de mesurer le nombre de doubles liaisons d'une huile ou d'une graisse, c'est à dire leur insaturation. Ce n'est pas un critère de qualité de la matière grasse mais, plus une matière grasse est insaturée plus elle est susceptible de s'oxyder. L'indice d'iode d'un acide gras saturé est nul.

Cette détermination se fait par l'absorption de l'iode sous des conditions déterminées. Comme agent d'halogénéation, l'iode, le monochlorure d'iode ou le monobromure d'iode sont couramment utilisés, encore que, les résultats s'expriment en termes d'iode, c'est à dire en cg d'iode par g d'huile.

L'indice d'iode est déterminé suivant la norme NF ISO 3961.

En présence d'un large excès d'halogénure d'iode, l'iode est fixé sur les doubles liaisons en une heure. L'iode non consommé est ensuite dosé par le thiosulfate.

Plusieurs méthodes sont proposées :

- Méthode de Wijs en présence de monochlorure d'iode,
- Méthode de Hanus en présence de monobromure d'iode,
- Méthode au brome.

Ces trois méthodes donnent des résultats équivalents mais il est aussi possible d'obtenir le résultat par le calcul lorsque la composition en acides gras est bien connue, sachant que l'indice d'iode pour l'acide oléique est de 90, 181 pour le linoléique et 274 pour le linoléique, nous aurons :

$$\text{Indice d'iode} = \frac{(90 * \% \text{ oléique}) + (181 * \% \text{ linoléique}) + (274 * \% \text{ linoléique})}{100}$$

Le tableau IV.2 donne quelques exemples sur les indices d'iode de quelques huiles.

Tableau IV.2 : Indice d'iode de quelques huiles

Huile	Indice d'iode
Coprah	5 à 9
Palme	45 à 58
Arachide	85 à 108
Olive	75 à 94
Tournesol	120 à 134
Soja	125 à 138
Colza	97 à 106
Saindoux	52 à 70
Beurre	33 à 45
Sardine	160 à 190

IV.10. Indice de peroxyde

On définit l'indice de peroxyde comme étant le nombre de milliéquivalents d'oxygène actif par kilogramme de corps gras.

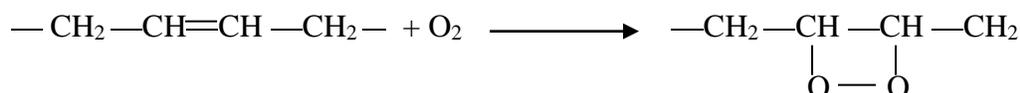
Cet indice permet d'évaluer le degré d'oxydation des acides gras insaturés de la matière grasse. Plus celui-ci est élevé, plus la matière grasse est oxydée.

L'altération chimique des corps gras insaturés par l'oxygène de l'air débute par la formation d'un peroxyde. Cette réaction, étant une réaction auto catalytique, commence très lentement puis après une période d'induction ou l'oxydation, est pratiquement indécélable car accélérée de façon exponentielle. L'oxygène se fixe sur les chaînes grasses de façon différente suivant la température à laquelle a lieu l'oxydation : en dessous de 60°C, la réaction prédominante est la formation d'un hydroperoxyde en alpha de la double liaison :



La fixation d'oxygène s'accompagne d'un déplacement de la double liaison qui conduit à la formation de systèmes diéniques conjugués en majeure partie sous forme trans.

Entre 60°C et 130°C, le mode de formation du peroxyde est différent puis que l'oxygène se fixe sur la double liaison pour donner un épiperoxyde.



L'indice d'iode est déterminé suivant la norme NF ISO 3960.

IV.11. Indice de cétane [26]

L'indice de cétane évalue la capacité d'un carburant à s'enflammer sur une échelle de 0 à 100. Il est particulièrement important pour les moteurs Diesel où le carburant doit s'auto-enflammer sous l'effet de la compression. Un carburant à haut indice de cétane est caractérisé par sa facilité à s'auto-allumer.

L'indice de cétane d'un gazole représente la quantité de cétane dans un mélange cétane-alphaméthylnaphtalène qui donne des propriétés d'auto inflammation identiques à celles du gazole. La façon la plus rapide pour le déterminer est l'utilisation de l'équation (1) de Klopfenstein pour le biodiesel. Cette caractéristique peut également s'obtenir à partir des indices d'iode et de saponification des esters méthyliques déterminés expérimentalement selon l'équation (2).

$$\text{Indice de cétane} = 58.1 + 2.8 \frac{(n-8)}{2} - 15.9 * N \quad (1)$$

$$\text{Indice de cétane} = 46.3 + \frac{5458}{x} - 0.225 * y \quad (2)$$

Avec :

n : nombre de carbone,

N: nombre de doubles liaisons,

x : indice de saponification,

y : indice d'iode.

Chapitre V

Résultats expérimentaux

V.1. Introduction

Notre travail expérimental a porté sur trois échantillons d'huiles de différentes provenances (tableau V.1) dont nous avons ensuite comparé les caractéristiques.

Tableau V.1: Liste des échantillons

Echantillons	Provenance	Notation
Huile neuve (Elio)	Cevital	E 01
Huile usagée	Domestique	E 02
Huile usagée	Restauration	E 03

L'huile Elio (neuve ou raffinée) est composée de : 55% tournesol, 40% soja et 5% olive [3] (Voir annexe 03).

Pour ce qui est des huiles usagées, nous avons cru intéressant, de comparer les caractéristiques de l'huile utilisée dans différents domaines (domestique et restauration).

Afin de déterminer les caractéristiques physico-chimiques de ces huiles, nous allons procéder à leur analyse par le biais de différents essais normalisés listés dans le tableau V.2.

Tableau V.2: Liste des essais normalisés

Densité	NF EN ISO 3675
Point de trouble	NF T60-105
Point d'écoulement	NF T60-105
Point d'éclair	NF T60-118
Viscosité	NF EN 12846
Couleur	
Indice d'acide	ISO 660
Indice de saponification	NF ISO 3657
Indice d'iode	NF ISO 3961
Indice de peroxyde	NF ISO 3960
Indice de cétane	

V.2. Analyses physico-chimiques

V.2. 1 Analyse physique

L'analyse physique consiste en la mesure de la densité, la tenue à froid (point de trouble et point d'écoulement), le point d'éclair, la mesure de la viscosité et la détermination de la couleur.

a. Densité

Pour la mesure de la densité, nous avons besoin d'une éprouvette de 250 ml et d'un aéromètre.

Après avoir rempli l'éprouvette d'huile à analyser et avoir trempé soigneusement l'aéromètre, nous attendons que ce dernier se stabilise puis, nous lisons directement les valeurs correspondantes. Nous avons mesuré la densité des différents échantillons à 20°C, les résultats sont donnés dans le tableau V.3.

Tableau V.3: Mesure de la densité

	E 01	E 02	E 03
d (20°C)	0.918	0.920	0.925
Valeurs limites [21]	[0.915 ; 0.964]		
Norme	NF EN ISO 3675		

Nous remarquons, en effet, que toutes les valeurs sont dans les normes et proches les unes des autres.

b. Tenue à froid

Nous versons l'échantillon d'huile à analyser dans un tube à essai cylindrique à fond plat dont le bouchon est muni d'un thermomètre qui nous indiquera, au refroidissement dans un bain de glace, la température à laquelle l'huile deviendra trouble (point de trouble), puis la température à laquelle le fluide cessera de couler (point d'écoulement). Les résultats trouvés sont notés dans le tableau V.4.

Tableau V.4: Mesure du point de trouble et du point d'écoulement

	E 01	E 02	E 03
Point de trouble (°C)	2	3	–
Valeurs limites (°C)	[1 ; 5]		
Point d'écoulement (°C)	-6	-6	–
Valeurs limites (°C) [11]	>-10		
Norme	NF T60-105		

Nous remarquons que toutes les valeurs sont proches les unes des autres. D'après la littérature, les insaturations sont favorables pour l'obtention de bonnes caractéristiques à froid (point de trouble et point d'écoulement), c'est-à-dire des valeurs plus basses.

c. Point d'éclair

Les résultats obtenus pour les différentes huiles sont données dans le tableau V.5.

Tableau V.5: Mesure du point d'éclair

	E 01	E 02	E 03
Point d'éclair (°C)	220	218	223
Valeur limite (°C)	>120		
Norme	NF T60-118		

Un point d'éclair bas signifie un carburant meilleur au niveau de la combustion. Nous remarquons que le point d'éclair de l'huile alimentaire usagée est très important, mais cela n'a pas empêché l'utilisation de l'huile directement comme carburant. [27].

d. Viscosité

Il existe plusieurs méthodes pour la mesure de la viscosité dont les méthodes d'Ubbelohde et d'Engler.

Nous avons mesuré la viscosité par le viscosimètre à 20°C. Les résultats trouvés sont donnés dans le tableau V.6.

Tableau V.6: Mesure de la viscosité

	E 01	E 02	E 03
Viscosité (cSt)	44	46	68
Valeurs limites (cSt)	[40 ; 80]		
norme	NF EN 12846		

Nous avons mentionné, précédemment, que lors de la friture, les acides gras insaturés forment des dimères tels que les dehydrodimers, les dimères saturés, et les composés polycycliques comme les polymères acides. Ceci explique l'augmentation de la viscosité des huiles de friture (dans l'huile alimentaire : soja, colza, tournesol et maïs ou leurs mélanges, nous avons plus d'acides gras insaturés que d'acide gras saturés). La viscosité augmente aussi avec l'oxydation, et diminue en fonction de l'insaturation ainsi qu'avec le chauffage.

e. Couleur

Pour cet essai, nous avons rempli des petits tubes que nous avons placés dans le colorimètre (ce dernier doit être d'abord calibré avec de l'eau dont l'absorbance correspond à 0). En utilisant le filtre 420 nm, la valeur de l'absorbance est lue directement sur l'appareil, les résultats sont indiqués dans le tableau V.7.

Tableau V.7: Mesure de l'absorbance

	E 01	E 02	E 03
Absorbance A	0	0.02	0.07

L'absorbance de l'huile usagée est plus importante que celle de l'huile neuve. La variation de la couleur des huiles usagées est due à leur oxydation au cours de la friture.

V.2. 2 Analyse chimique

L'analyse chimique consiste à mesurer l'indice d'acidité, l'indice de saponification, l'indice d'iode, l'indice de peroxyde et l'indice de cétane.

a. Acidité

L'acidité est la quantité d'acide gras libre exprimée en pourcentage (%) d'acide oléique. Pour la mesure de l'acidité des différentes huiles, nous avons pesé 20 g de chaque échantillon d'huile et avons rajouté 50 ml du mélange d'éther-di-éthylique et d'éthanol (25-25 v/v) et quelques gouttes de phénolphtaléine. Le tout est titré avec du KOH (0.1 N) jusqu'à l'obtention d'un virage (couleur rose).

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

$$\text{Indice d'acide} = \frac{56.1 * V(KOH) * C(KOH)}{M}$$

Avec : V(KOH) : volume du titrant (ml)

C(KOH) : concentration de la solution de KOH (0.1 N) (mole/L)

M : prise d'essai (20 g)

L'acidité sera alors égale à : l'indice d'acidité /2. Les résultats, obtenus, sont notés dans le tableau V.8.

Tableau V.8: Mesure de l'acidité

	E 01	E 02	E 03
Acidité (%)	0.014	0.02	0.08
Valeurs limites (%)	≤ 2		
Norme	ISO 660		

Nous remarquons que plus l'huile est utilisée, plus son acidité augmente (car nous savons que plus l'huile est proche de sa température critique, plus ses composants se dégradent et forment des composés toxiques).

b. Indice de saponification

La saponification doit se faire dans un erlenmeyer de 250 ml résistant aux alcalins. L'ébullition se fait lentement lors du chauffage. Le condenseur utilisé doit avoir une longueur suffisante pour éviter l'échappement des vapeurs dans lesquelles peuvent exister des esters de bas point d'ébullition. L'expérience se déroule comme suit:

- ☞ On prend l'huile à analyser qu'on filtre avec un papier filtrant afin d'éliminer les impuretés et les traces d'eau,
- ☞ On pèse 2 ± 0.001 g d'huile et on lui ajoute 25 ml de la solution basique d'alcool dans l'erlenmeyer à l'aide d'une pipette,
- ☞ On porte à ébullition lente pendant 1 h,
- ☞ On écarte le condenseur et on ajoute (lorsque le produit est encore chaud) 4 à 5 gouttes de phénolphtaléine,
- ☞ On prépare la détermination de l'essai à blanc de la même manière,
- ☞ On titre avec HCl 0.5N jusqu'à la disparition de la couleur rose.

L'indice de saponification se calcule avec la relation suivante:

$$\text{Indice de saponification} = \frac{(VT - VE) * C(HCl) * M(KOH)}{m}$$

Avec : VT : volume en ml de HCl 0.5N consommé pour le titrage du blanc

VE : volume en ml de HCl 0.5N consommé pour le titrage de l'échantillon

C(HCl) : concentration de la solution d'acide chlorhydrique en mol/L

M_{KOH} : masse molaire du KOH en g/mol

m : masse d'huile exactement pesée en g

Les résultats obtenus sont notés dans le tableau V.9.

Tableau V.9: Mesure de l'indice de saponification

	E 01	E 02	E 03
Is (mg/g)	190.74	196.35	210.37
Valeurs limites	[182 ; 196]		
Norme	NF ISO 3657		

Nous remarquons que les valeurs sont élevées, notamment pour l'échantillon E 03 qui est au-dessus de la norme. Ceci serait dû à la réaction d'oxydation et de craquage que peut subir cette huile.

c. Indice d'iode

L'indice d'iode est le nombre en gramme d'iode fixé par 100 g de corps gras. Afin de réaliser cet essai, nous avons utilisé :

- Une masse de 0.2 g de corps gras,
- 15 ml de cyclohexane et 25 ml du réactif de réactif de Wijs.

L'erenmeyer contenant ce mélange est ensuite bouché et maintenu dans l'obscurité pendant 1h. Une fois ce temps écoulé, nous ajoutons 150 ml d'eau distillée et 20 ml de KI et 1 à 2 ml d'empois d'amidon. La solution obtenue sera ensuite dosée du thiosulfate de sodium (0.1 N) jusqu'à décoloration (bleu violet → incolore).

L'indice d'iode est alors calculé par l'expression suivante :

$$\text{Indice d'iode} = \frac{N * (V_0 - V) * 12.69}{P}$$

Avec : N : normalité du thiosulfate de sodium (eqg/L),

12.69 : masse d'iode correspondant à 1 ml de thiosulfate de sodium pour 100 g de corps gras,

P : masse de l'échantillon (g)

V₀ : volume du thiosulfate de sodium utilisé pour l'essai à blanc (ml)

V : volume du thiosulfate de sodium utilisé pour titrer l'excès d'iode (ml)

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau V.10.

Tableau V.10: Mesure de l'indice d'iode

	E 01	E 02	E 03
Ii (cg iode / g huile)	122	111	101.5
Valeurs limites	[5 ; 138]		
Norme	NF ISO 3961		

L'indice d'iode n'est pas un critère de qualité de la matière grasse, mais plus une matière grasse est insaturée plus elle est susceptible de s'oxyder, ceci confirme les résultats trouvés : les huiles de friture subissent une réaction d'oxydation ce qui réduit leur composition en éléments insaturés.

d. Indice de peroxyde

On entend par indice de peroxyde d'un corps gras, le nombre de milliéquivalents d'oxygène contenus dans un kilogramme de produit et oxydant l'iodure de potassium avec libération d'iode.

Afin de réaliser cet essai, nous avons besoin de passer par les étapes suivantes:

- ☞ dans un erlen meyer de 100 ml, faire passer de l'azote pur et sec pendant environ 10 secondes,
- ☞ Fermer l'erlen meyer immédiatement,
- ☞ Peser exactement 2 g de corps gras et ajouter 10 ml de chloroforme et 15 ml d'acide acétique,
- ☞ Ajouter 1 ml d'iodure de potassium et agiter,
- ☞ Abandonner au placard pendant 5 mn,
- ☞ Ajouter rapidement environ 75 ml d'eau pour arrêter la réaction,
- ☞ Ajouter l'indicateur d'iode. Si une couleur violacée apparaît après agitation énergique, il y a présence de peroxyde.

- ☞ Titrer immédiatement avec le thiosulfate de sodium jusqu'à disparition de la coloration violette.
- ☞ Effectuer dans les mêmes conditions un essai à blanc.

L'indice de peroxyde est donné par l'expression suivante :

$$\text{Indice de peroxyde} = \frac{(V_e - V_b) * 10}{P}$$

Avec : V_e : le volume thiosulfate de sodium (0.01N) pour l'échantillon (ml).

V_b : le volume thiosulfate de sodium (0.01N) pour l'essai à blanc (ml).

P : masse de l'échantillon (g)

Les résultats sont donnés dans le tableau V.11 suivant :

Tableau V.11: Mesure de l'indice de peroxyde

	E 01	E 02	E 03
Ip (meq d'O₂/kg d'huile)	4	9	24
Valeurs limites	Max 10		
Norme	NF ISO 3960		

Puisque cet indice permet d'évaluer le degré d'oxydation des acides gras insaturés de la matière grasse, alors plus il y a d'insaturés, plus importante serait l'oxydation, et élevé serait cet indice. C'est bien le cas de l'huile usagée notamment pour l'échantillon E 03 qui est au-dessus de la norme et ceci est dû aux réactions d'oxydation que peut subir cette huile.

e. Indice de cétane

En utilisant la corrélation

$$\text{Indice de cétane} = 46.3 + \frac{5458}{x} - 0.225 * y \quad (2)$$

Où x est l'indice de saponification et y , l'indice d'iode.

Nous obtenons alors les résultats donnés dans le tableau V.12 suivant :

Tableau V.12: Calcul de l'indice de cétane

	E 01	E 02	E 03
Ic	47.4	49.1	49.4
Valeur limite	>47		

Nous remarquons que l'indice de cétane de l'huile alimentaire usagée est plus élevé que celui de l'huile neuve, et ceci est dû aux réactions d'oxydation qui ont tendance à abaisser l'indice d'iode et donc d'améliorer l'indice de cétane (équation 2 ci-dessus).

V.3. Régénération de l'huile usagée par la bentonite

Pour régénérer l'huile usagée la plus abimée (E 03), nous avons choisi de la mettre en contact avec un adsorbant minéral de la famille des smectites : La bentonite de Maghnia.

V.3.1. Préparation des échantillons de bentonite

La bentonite est déshydratée jusqu'à poids constant à l'étuve sous une température de 105 à 110°C. Ensuite, elle est broyée dans un mortier et par tamisage, nous recueillons les fractions ayant un diamètre < 250 µm.

- **Activation thermique**

A l'état brut, la bentonite a une capacité sorptionnelle conséquente certes mais qui peut encore être améliorée par des activations acide ou thermique. Pour notre part, nous avons opté pour l'activation thermique qui est moins longue et qui donne des résultats proches en termes d'amélioration de la capacité sorptionnelle de l'argile qu'une activation acide.

L'activation thermique entraîne un changement du pouvoir adsorbant suite à la libération de surfaces actives occupées par l'eau d'adsorption.

Le séchage d'une bentonite, à une température de 110°C, permet l'élimination de l'eau fixée entre les feuillets caractérisant sa structure. Une augmentation de cette température jusqu'à 700°C provoque le départ de l'eau de constitution et la destruction d'impuretés telles que les carbonates de calcium, ce qui affecte les pores et la surface spécifique de la bentonite et par conséquent sa capacité adsorptionnelle [21].

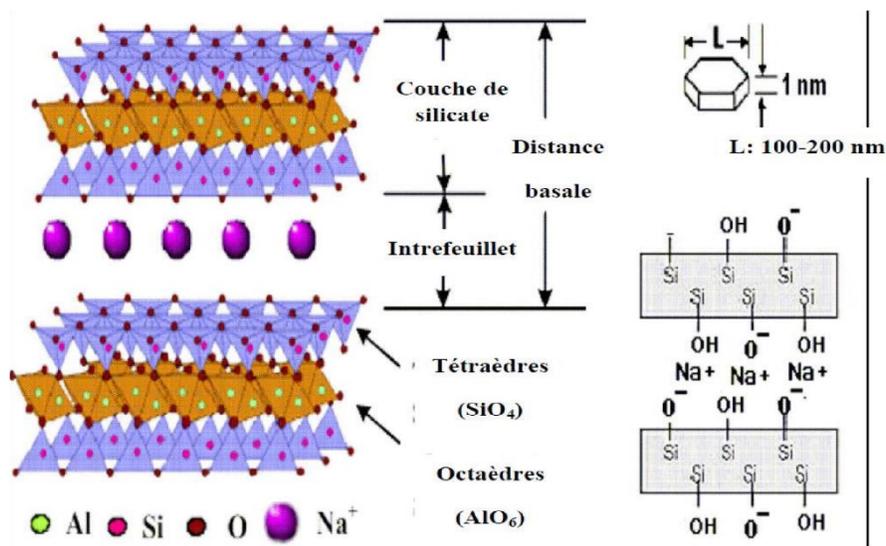


Figure V.1: Structure cristallographique de la montmorillonite [28]

Dans cette étude, l'échantillon de bentonite est traité thermiquement à une température de 220°C pendant 6 heures.

V.3.2 Traitement des huiles de friture à la bentonite

Pour le traitement des huiles de friture avec de la bentonite, nous avons utilisé des rapports solide/liquide différents, soit 0.8 g dans 100 ml d'huile usagée (0.8 g/100 ml), et 1 g dans 100 ml d'huile usagée (1 g/100 ml). Le choix de ces valeurs est basé sur celui pratiqué industriellement lors du raffinage de l'huile [3]. Nous commençons notre traitement par :

- ☞ Prendre 100 ml d'huile usagée, que nous envisageons de traiter par des quantités différentes de bentonite,
- ☞ Peser les différentes quantités de terre décolorante correspondante aux différents rapports utilisés,

- ☞ Introduire dans deux ballons les 100 ml d'huile,
- ☞ Laisser chauffer à une température de 100°C sous agitation,
- ☞ Ajouter progressivement la quantité de terre pesée auparavant, dans les deux ballons
- ☞ Laisser le traitement s'effectuer pendant 25 min
- ☞ Filtrer les échantillons puis analyser.

Parallèlement à ces essais, nous avons voulu voir l'opportunité de l'activation thermique de notre argile. De ce fait, un contact huile usagée –argile naturelle a été fait dans les mêmes conditions expérimentales.

Les différents échantillons d'huiles traitées ont été symbolisés comme suit (tableau V.13)

Tableau V.13 : Echantillons des huiles régénérées

Echantillons	Notation
Huile régénérée à la bentonite naturelle	E 04
Huile régénérée à la bentonite activée	E 05
Huile filtrée	E 06
Biodiesel	E 07

V.3.3 Analyses physico-chimiques

Nous mettrons dans chaque tableau les résultats pour les huiles régénérées, l'huile usagée ainsi que ceux du biodiesel et ce, afin de pouvoir les comparer.

a. Analyse physique

✓ La densité :

Le tableau V.14 regroupe les valeurs obtenues.

Tableau V.14 : Mesure de la densité

	E 04		E 05	
	0.8/100	1/100	0.8/100	1/100
Densité (20°C)	0.923	0.922	0.923	0.923
Densité E 03	0.925			
Densité E 06	0.922			
Densité E 07	0.885			

Les valeurs trouvées sont proches mais nettement supérieures à celle du biodiesel. Donc, la diminution de la densité de l'huile au biodiesel justifie son utilisation comme carburant meilleur que l'huile elle-même.

✓ **Le Point d'éclair :**

Tableau V.15 : Mesure du point d'éclair

	E 04		E 05	
	0.8/100	1/100	0.8/100	1/100
Point d'éclair (°C)	221	219	220	221
Pt d'éclair E 03	223			
Pt d'éclair E 06	218			
Pt d'éclair E 07	159			

Un point d'éclair bas signifie un carburant meilleur au niveau de la combustion. C'est le cas du gasoil HM. Par contre, pour le biodiesel, la valeur de ce point est supérieure à 120°C,

considérablement supérieure à celle du gasoil HM. De ce fait, le gasoil HM est meilleur en termes de combustion que le biodiesel.

Nous remarquons des valeurs nettement supérieures à celle du biodiesel. Et cela est dû à la réaction de trans-estérification de l'huile qui a pour but aussi de diminuer le point d'élair. [27]

✓ **La Viscosité :**

Tableau V.16 : Mesure de la viscosité

	E 04		E 05	
	0.8/100	1/100	0.8/100	1/100
Viscosité (cSt) (20°C)	60	60	56	54
Viscosité (cSt) E 03	68			
Viscosité (cSt) E 06	56			
Viscosité (cSt) E 07	8			

Nous remarquons des viscosités toujours très élevées que ce soit avant ou après traitement à la bentonite, ce qui n'est pas le cas pour le biodiesel.

✓ **La Couleur :**

Tableau V.17: Mesure de l'absorbance

	E 04		E 05	
	0.8/100	1/100	0.8/100	1/100
Absorbance	0.05	0.05	0.05	0.04
Absorbance E 03	0.07			
Absorbance E 06	0.07			
Absorbance E 07	0.16			

Le traitement à la terre semble donner de bons résultats sur la couleur, en particulier avec la bentonite activée thermiquement.

b. Analyse chimique

✓ L'Acidité :

Nous allons procéder de la même manière que pour la mesure de l'acidité des huiles mères. Les résultats obtenus sont notés dans le tableau V.18.

Tableau V.18 : Mesure de l'indice d'acidité

	E 04		E 05	
	0.8/100	1/100	0.8/100	1/100
Acidité (%)	0.09	0.07	0.06	0.05
Acidité (%) E 03	0.08			
Acidité (%) E 06	0.044			
Acidité (%) E 07	0.057			

L'indice d'acidité trouvé permet de faire une première estimation de la quantité de catalyseur alcalin pouvant être consommée lors de la réaction de transesterification de l'huile. En effet, les huiles d'acidité libre élevée consomment beaucoup plus de catalyseur alcalin (lors d'une réaction de transesterification) que celles ne contenant que peu ou pas d'acides gras Libres ou celles raffinées.

Nous constatons une diminution dans l'acidité des huiles régénérées, ceci est intéressant car cette diminution nous permet d'économiser le catalyseur utilisé dans la réaction de transesterification de cette huile.

✓ **Indice de saponification :**

De la même manière que pour la détermination de l'indice de saponification des premiers échantillons d'huiles, nous obtenons les résultats suivants :

Tableau V.19 : Mesure de l'indice de saponification

	E 04		E 05	
	0.8/100	1/100	0.8/100	1/100
Is (mg(KOH)/g)	206	204	201	198
Is E 03	210			
Is E 06	184.4			
Is E 07	180.2			

✓ **Indice d'iode :**

Les résultats obtenus, quant à ce paramètre, sont mis en évidence par le tableau V.20 :

Tableau V.20 : Mesure de l'indice d'iode

	E 04		E 05	
	0.8/100	1/100	0.8/100	1/100
Ii (cgiode / ghuile)	98	95	96	94
Ii E 03	101			
Ii E 06	131			
Ii E 07	118			

Plus le degré d'insaturation est élevé, plus la réactivité de cette huile augmente. L'augmentation de la réactivité d'une huile conduit à sa polymérisation. La polymérisation est accélérée à des températures supérieures à 100° C. Avec les températures à l'intérieur d'un moteur diesel excédant les 100°C, la polymérisation est possible et réelle donc, lorsque les huiles végétales sont utilisées, un compromis doit être trouvé entre un haut point de solidification associé aux huiles hautement saturées et un haut taux de réactivité associé aux huiles insaturées.

L'indice d'iode a diminué après le traitement de régénération de l'huile végétale. Ces résultats sont intéressants car l'indice d'iode d'un biodiesel doit être inférieur à 120.

✓ **Indice de peroxyde :**

Les résultats sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau V.21 : Mesure de l'indice de peroxyde

	E 04		E 05	
	0.8/100	1/100	0.8/100	1/100
Ip (Meq d'O₂ / Kg huile)	19.5	21.5	21	13.5
Ip E 03	24			
Ip E 06	78.7			
Ip E 07	45.5			

Nous remarquons des valeurs qui s'éloignent beaucoup des normes, notamment pour le biodiesel, donc nous ne pouvons pas réellement conclure.

✓ **Indice de cétane :**

Par calcul, nous obtenons les résultats donnés dans le tableau V.22.

Tableau V.22 : Calcul de l'indice de cétane

	E 04		E 05	
	0.8/100	1/100	0.8/100	1/100
Ic	50.7	51.7	51.9	52.7
Ic E 03	49.4			
Ic E 06	46.39			
Ic E 07	49.94			

L'indice de cétane semble meilleur pour l'huile traitée à la bentonite .Un indice de cétane élevé entraîne une combustion plus complète du carburant et est corrélé avec une émission plus faible d'oxyde d'azote, qui est un important gaz à effet de serre.

V.4. Conclusion

Le traitement à la bentonite a pour but d'éliminer des matières colorantes indésirables, des restes de savon, ou éventuellement des produits d'oxydation et des particules solides présents dans les huiles.

Lors du traitement à la bentonite, nous avons remarqué une diminution de la viscosité. Ceci peut nous informer que le traitement à la bentonite peut adsorber les produits de polymérisation (dimère, les polymères acides, particules solides...). Nous avons aussi remarqué une nette amélioration de la couleur et de l'acidité.

Nous remarquons en outre que la bentonite activée thermiquement montre des performances similaires par rapport à la bentonite brute.

Conclusion générale

Ce travail avait pour souci principal la mise en place des dispositifs pour la détermination des différents indices chimiques des huiles selon les normes en vigueur.

Nous avons commencé notre étude, après le choix de plusieurs échantillons d'huile (huile raffinée, huile usagée et biodiesel), par la caractérisation physicochimique de ces échantillons par le biais d'essais normalisés et ce, afin d'en déterminer les principales caractéristiques ayant un impact dans leur utilisation. Nous citerons : la densité, la viscosité, les points de trouble et d'écoulement et différents indices : indice d'acide, indice de saponification, indice d'iode, indice de peroxyde, et indice de cétane.

Puis, nous avons préparé deux échantillons de bentonite (bentonite naturelle et bentonite activée thermiquement) destinés à être utilisés pour traiter l'huile usagée. Les résultats montrent que les deux types d'argile donnent des résultats similaires. Les caractéristiques principales que sont : la viscosité, la densité, l'indice de saponification et la couleur restent peu affectés et demeurent quelque peu différents des normes en vigueur.

Après une telle étude, nous pouvons dire que d'autres traitements physiques ou chimiques doivent être envisagés pour l'huile usagée avant l'étape de transestérification afin que ces huiles aient des caractéristiques acceptables pour être utilisées comme biodiesel.

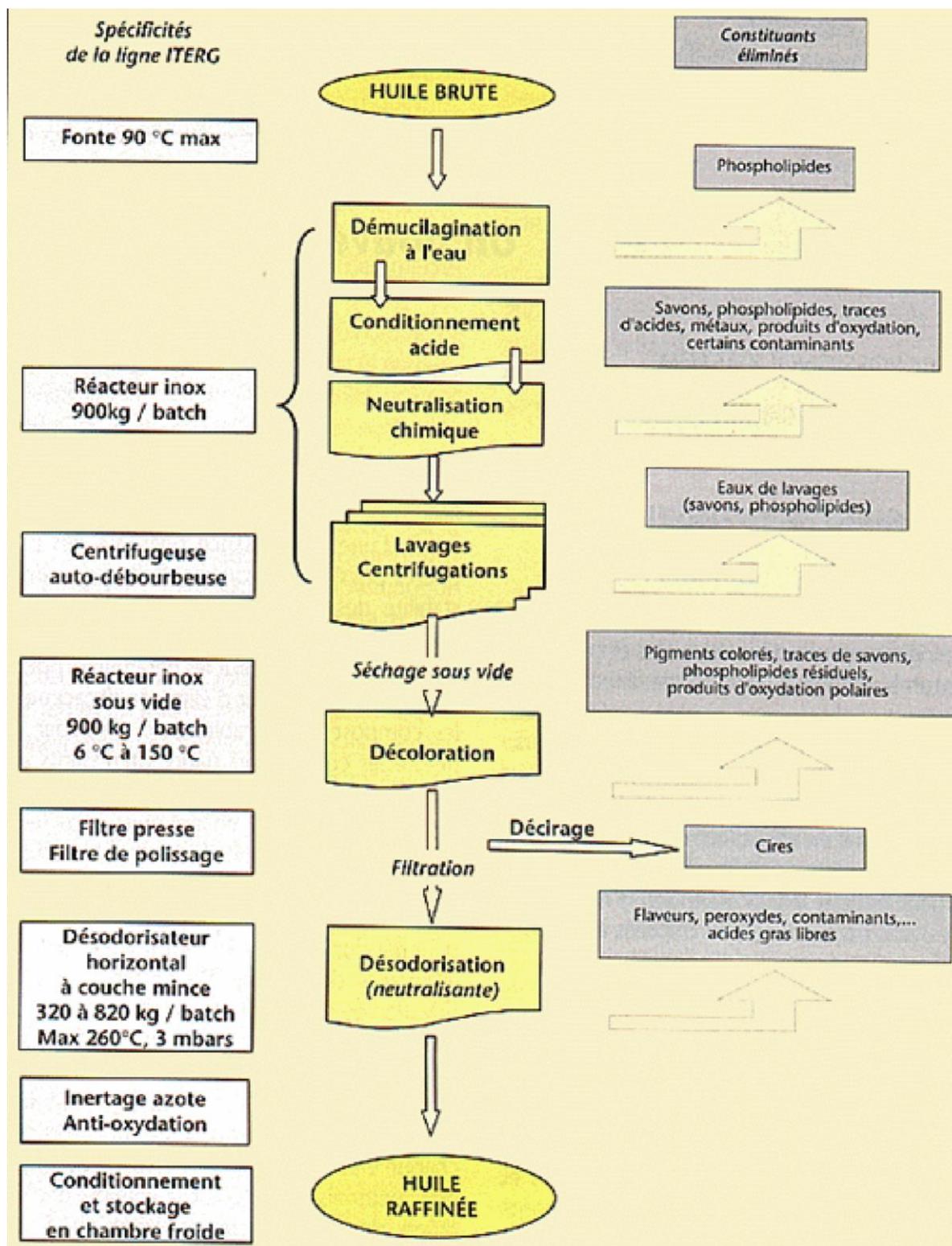
Références

- [1] **ROGER FRANCOIS** «Les industries des gras» Technologie et documentation 11 ; rue Lavoisier 1974
- [2] <http://www.leshuiles.fr>
- [3] **M. KEBOUCHI** « Raffinage des huiles végétales » Rapport de stage dans l’usine de Cevital Bejaïa 2008
- [4] **Naudet Maurice:** Techniques de l’ingénieur – Les corps gras [k 330]
- [5] **M. Chanah :** Projet de fin d’étude « Caractérisation physico-chimique des huiles végétales » ENP, Alger 2011
- [6] http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Huile_alimentaire&oldid=78414831
- [7] <http://www.alterenergies.org/doku.php>
- [8] **ISABELLE CANTIN,** la production de biodiesel à partir des microalgues Ayant un métabolisme hétérotrophe. Sherbrooke, Québec, Canada, juillet 2010
- [9] **Conseil québécois du biodiesel.** www.biodieselquebec.org/Pdf//differences.pdf
- [10] **Plateforme Biocarburants** ·ENERS Energy Concept Agence de promotion des biocarburants · Production mondiale de biocarburants. Suisse. 2010
- [11] **Lien-Huong Huynh, Novy S. Kasim et Yi-Hsu Ju :** Alternative feedstocks and conversion processes, Chapter 16, p 376-378
- [12] **M.G Kulkarni, A.K Dalai :** Waste Cooking Oil -An Economical Source for Biodiesel: a review. Ind. Eng. (2006) Chem. Res. 45, 2901–2913.
- [13] **MUSTAFA CANAKCI:** The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstock .Bioresource Technology 98 (2007) 183–190
- [14] **GERHARD KNOTHE; JON VAN GERPEN, JURGEN KRAHL:** The biodiesel handbook, inois, AOCS, 2004, 303p]
- [15] **Etienne Poitrat :** techniques de l’ingénieur– Les biocarburants [be 8550] (2006)
- [16] www.eners.ch
- [17] **ASHOK PANDEY:** Handbook of Plant-Based Biofuels. CRC Press Taylor & Francis Group (2009).

- [18] <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr> (panorama 2011 : les nouvelles technologies de production des biocarburants – états des lieux et enjeux des filières en développement)
- [19] **KALFAOUI Asma** et **MOUADA Serour** : Projet de fin d'étude « Régénération des huiles végétales en vue de leur utilisation comme biodiesel » ENP, Alger 2012
- [20] **J.F Demarcq** : Raffinage des huiles minérales par traitement à la terre 1958
- [21] **R. Issadi** : Thèse de magister, « Elaboration de nouveaux adsorbants à base de la bentonite » ENP, Alger 1990
- [22] **Gérard Dallemagne** : Techniques de l'ingénieur– Fluides hydrauliques : méthodes d'analyses [bm6017] (2006)
- [23] **A. Bendjama** : Thèse de magister « Etude des bentonites algériennes. » ENP, Alger 1982.
- [24] **Michel Ollé** : Techniques de l'ingénieur– Analyse des corps gras [P 332]. Direction générale de la concurrence, de la consommation et de la répression des fraudes. Laboratoire interrégional de Montpellier (2008)
- [25] [http:// wikipedia.org/w/index.php?title=Colorim%C3%A9trie&oldid=77780859.fr](http://wikipedia.org/w/index.php?title=Colorim%C3%A9trie&oldid=77780859.fr)
- [26] **Mactar DIOP**: Production de biodiesel à partir de l'huile de JATROPHA (2009)
- [27] **LEMBROUK Said** et **AICHOUBA Chemseddine** : Projet de fin d'étude « Caractérisation des huiles végétales en vue de leur utilisation comme biodiesel » ENP, Alger 2012
- [28] **Khaled Batouche** : Thèse de magister « Intercalation de liquides ioniques dans les argiles » (2010)

Annexe 01

Le schéma ci-dessous nous détaille le procédé classique de raffinage d'une huile brute :



Annexe 02

Les équations dimensionnelles des viscosités dynamiques et cinématiques, ainsi que leurs unités, exprimées dans les différents systèmes, sont consignées dans le tableau suivant :

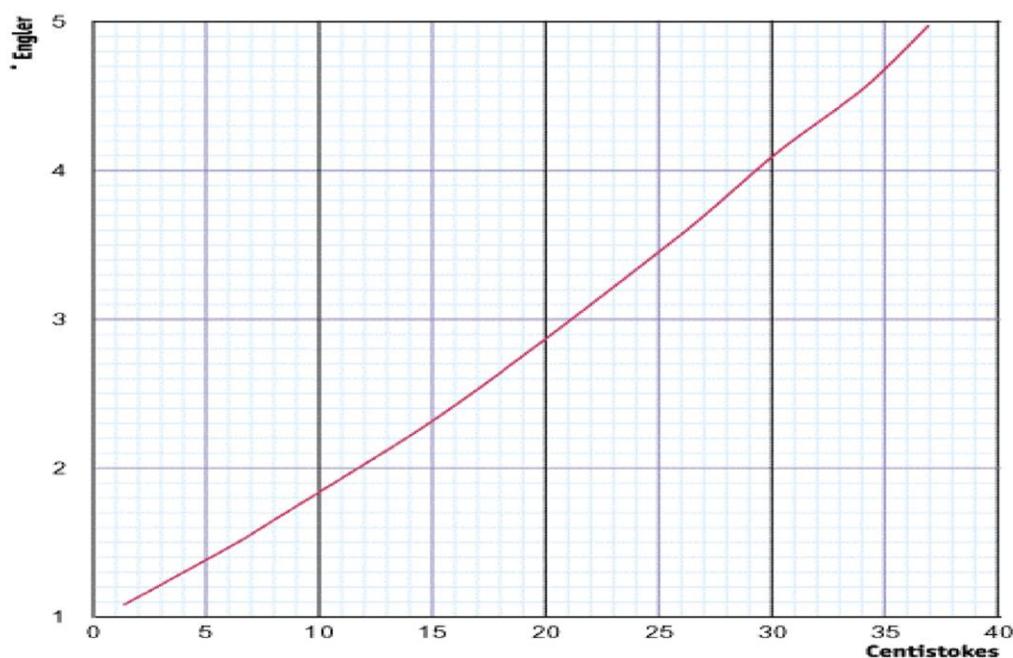
Unités de viscosité (1)		
Système d'unités	Viscosité dynamique	Viscosité cinématique
Equation dimensionnelle	$[\eta] = [M] [L]^{-1} [T]^{-1}$	$[\nu] = [L]^2 [T]^{-1}$
SI	Pa.s	m ² .s ⁻¹
CGS	1 Po = 0.1 Pa.s	1St = 1 cm ² .s ⁻¹ = 10 ⁻⁴ m ² .s ⁻¹ 1cSt = 1 mm ² .s ⁻¹
MKSA	1 PI = 1 Pa.s = 10 Po	1 m ² .s ⁻¹ = 10 ⁴ St

(1) Pa : pascal, Po : poise, St : stockes, PI : poiseuille
Pour des raisons de commodité, le sous-multiple de Stokes (le centistokes) a été longtemps utilisé pour les huiles.
Notant que la viscosité cinématique de l'eau à 20°C est de 1 cSt.

Afin de passer du degré Engler (°E) au centistokes (cSt), on a la relation suivante :

$$1 [^{\circ}\text{E}] = 7.598 [\text{cSt}]$$

Nous pouvons également utiliser le graphe suivant :



Annexe 03

Voici un exemple du bulletin d'analyse de l'huile brute donné par le directeur du laboratoire de Cevital de Bejaia le 14/09/10 :

Nature du produit : OLEINE DE PALME DF	Quantité : 12999.892MT
Nom du navire : GOTLAND MARIEANN VOY	Date de réception : 12/09/08
Provenance : INDONESIE	N° d'enregistrement : 34

ANALYSES	UNITE	RESULTATS	NORME D'ESSAI
Acidité	% (acide oléique)	0.08	A.O.C.S méthode off Te la-64 réapprouvée 1989
Indice de peroxyde	Meq O ₂ /kg MG	1.4	A.O.C.S méthode off cd 8-53 réadaptée en 1992
Impuretés insolubles	%	0.015	A.O.C.S méthode off ca 3a-46 réapprouvée 1989
Humidité et matières volatiles à 105°C	%	0.035	A.O.C.S méthode off ca 2b-38 réapprouvée 1989
Couleur Lovibond 5PI/4 : jaune ; rouge		38 ; 4.2	A.O.C.S méthode off cc. 12c. 92
Densité à 20°C		0.912	A.F.N.O.R.T 60214
Indice de réfraction à 40°C		1.459	A.F.N.O.R.T 60214
Indice d'iode		61	A.O.C.S méthode off cd 1-25 révisée 1992
Indice de saponification	mg KOH / g MG	197	A.O.C.S méthode off T.L. la-64 réapprouvée 1989
Insaponifiables	g / kg	7.8	U.I.C.P.A
Point de fusion	°C	16	A.F.N.O.R.T
Odeur et saveur	Caractéristiques du produit		
Commentaires :	PRODUIT CONFORME AU RAFFINAGE		

Annexe 04

Pour nos expériences, nous avons besoin des solutions suivantes :

- ❖ Acide chlorhydrique : HCl 0.5 N
- ❖ Acide chlorhydrique à 5% en masse
- ❖ Hydroxyde de potassium : KOH 0.5 N
- ❖ Hydroxyde de potassium : KOH 0.1 N
- ❖ Thiosulfate de sodium 0.1 N

Leur préparation s'est faite comme suit :

1) HCl 0.5 N :

Pour la préparation d'un litre d'acide chlorhydrique 0.5 N à partir d'une solution mère de 37% de pureté et de densité égale à 1.19, il nous faut déterminer :

Nombre de moles d'acide dans la solution (quantité de matière) :

$$\begin{aligned}n \text{ (mol)} &= C \text{ (mol.l}^{-1}\text{)} * V \text{ (l)} \\ &= 0.5 * 1 = 0.5\end{aligned}$$

Donc :

Il y a $n = 0.5$ mol d'acide dans 1L de solution à 0.5 mol.l dans l'eau

Volume d'acide à prélever :

$$\begin{aligned}m \text{ (g)} &= n \text{ (mol)} * M \text{ (g.mol}^{-1}\text{)} \\ &= 0.5 * 36.46 = 18.23\end{aligned}$$

Il faut peser $m = 18.23$ g d'acide pour préparer 1L de solution à 0.5 mol.l-1 dans l'eau (dans le cas où on travaille avec de l'acide à 100 %), pour notre cas, il s'agit ici d'un acide à 37% en masse, la masse à peser est donc :

$$m = 18.23 * 100 / 37 = 49.27 \text{ g}$$

L'acide chlorhydrique étant liquide et sa manipulation devant se faire sous la hotte, il est plus facile de mesurer un volume de liquide à prélever que de peser une masse d'acide.

$$V(l) = m(g) / d(g.l^{-1}) = 49.27 / (1.19 \cdot 10^3)$$

$$= 41.4 \cdot 10^{-3}$$

Il faut alors mesurer 41.4 ml de la solution d'acide à 37% pour préparer 1L de solution à 0.5 mol.l⁻¹ dans l'eau.

2) HCl 5% en masse :

Nous voulons préparer une solution d'acide chlorhydrique 5% massique ayant une densité $d=1.025$ à partir de la même solution utilisée précédemment (c'est-à-dire une solution d'acide chlorhydrique de 37% de pureté et de 1.19 de densité) :

Le facteur de dilution étant $C_1/C_2=P_1/P_2 \cdot d_1/d_2$

Avec C : concentration molaire, P : pourcentage massique et d : densité

$$C_1/C_2=8.59$$

Il faut diluer le volume prélevé de notre acide 8.59 fois, pour obtenir un volume de 100 ml de solution.

Or le volume à prélever pour la préparation de notre solution d'HCl 5% massique est de 11.64 ml.

3) KOH 0.5 N :

La masse molaire du KOH (MM) = 39.0983 + 16 + 1 = 56.098 g / mol

Pour un volume de 500 ml :

$$n = V \cdot C = 0.5 \cdot 0.5 = 0.25 \text{ mol}$$

$$m = n \cdot MM = 0.25 \cdot 56.098 = 14.025 \text{ g}$$

Donc :

Pour la préparation de 500 ml d'une solution de KOH à 0.5 N, il nous faut une masse de 14.025g de KOH qu'on va diluer dans de l'éthanol pur.

4) KOH 0.1 N :

La masse molaire du KOH étant égale à 56.098 g .mol⁻¹

Pour un volume de 500 ml :

$$n = 0.5 * 0.1 = 0.05 \text{ mol}$$

$$m = 0.05 * 56.098 = 2.8049 \text{ g}$$

Donc :

Pour la préparation de 500 ml d'une solution de KOH à 0.1 N, il nous faut une masse de 2.8049 g de KOH qu'on va diluer dans de l'éthanol pur.

5) Thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$) 0.1N :

La masse volumique de ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$) = $2 * 23 + 2 * 32.1 + 3 * 16 + 5 * 18 = 248.2 \text{ g.mol}$

Pour un volume de 1000 ml :

$$n = 1 * 0.1 = 0.1 \text{ mol}$$

$$m = 0.1 * 248.2 = 24.82 \text{ g}$$

Donc :

Pour la préparation de 1000 ml d'une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, 5\text{H}_2\text{O}$) à 0.1 N, il nous faut diluer une masse de 24.82 g dans 1l d'eau distillée.